



Etude du transfert de solutés neutres et chargés à travers des membranes de nanofiltration et caractérisation des propriétés diélectriques des nanopores

Aurélie Escoda

► To cite this version:

Aurélie Escoda. Etude du transfert de solutés neutres et chargés à travers des membranes de nanofiltration et caractérisation des propriétés diélectriques des nanopores. Chimie organique. Université de Franche-Comté, 2011. Français. NNT : 2011BESA2015 . tel-01068644

HAL Id: tel-01068644

<https://theses.hal.science/tel-01068644>

Submitted on 26 Sep 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THESE DE DOCTORAT

présentée à l'UFR des Sciences et Techniques de l'Université de Franche-Comté

pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Franche-Comté
Spécialité Chimie.

Etude du transfert de solutés neutres et chargés à travers des membranes de nanofiltration et caractérisation des propriétés diélectriques des nanopores.

Thèse soutenue par **Aurélié Escoda** le 29 Septembre 2011.

Membre du jury :

Président	Stéphane Roux	Professeur, Université de Franche-Comté
Rapporteurs	Patrick Bourseau Patrick Dutournié	Professeur, Université de Bretagne Sud Professeur, Université de Haute-Alsace
Examineurs	Sébastien Déon Patrick Fievet Sylvain Galier	Maître de Conférences, Université de Franche-Comté Professeur, Université de Franche-Comté Maître de conférences, Université de Toulouse 3

Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer toute ma reconnaissance envers mes deux encadrants, Monsieur Patrick Fievet et Monsieur Sébastien Déon, respectivement Professeur et Maître de conférences à l'Université de Franche-Comté, pour l'attention et l'intérêt constant qu'ils ont apportés à mon sujet de recherche au cours de ces trois années. Je voudrais aussi les remercier pour le temps qu'ils m'ont consacré et la patience avec laquelle ils ont accompagné mon travail de thèse et la réalisation de ce manuscrit.

Je souhaite également exprimer ma profonde gratitude à Messieurs les Professeurs Patrick Bourseau et Patrick Dutournié pour avoir accepté de rapporter ce travail. Mes remerciements vont également aux autres membres du jury, Monsieur Sylvain Galier et Monsieur Stéphane Roux, qui ont accepté de juger ce travail.

Je tiens également à remercier tous ceux que j'ai croisés et qui m'ont aidée et soutenue au cours de cette thèse, le personnel administratif, les thésards, les enseignants-chercheurs, les stagiaires du laboratoire rencontré au cours de cette thèse.

J'adresse mes remerciements à tous les membres de l'équipe « Nanosciences, Capteurs, Membranes » mais également à ceux de l'équipe « Matériaux et Surfaces Structurés » pour leur aide, leur sympathie et leurs encouragements. En particulier je tiens à remercier les personnes qui m'ont supportée au quotidien. Je pense à Tilia avec son énergie débordante, à Claire pour sa patience qui était aux premières loges, Sophie pour sa gentillesse et son accompagnement au cours des trois années de monitorat, Boris pour son soutien, René pour ses idées de bricolage, Nathalie pour le dérangement, Jérémy, Nicolas pour nos discussions, Babette et Patrick pour leur bonne humeur quotidienne... et tous ceux que j'aurais pu oublier.

Je souhaite également remercier sincèrement Yannick et Saliha pour leurs bons conseils et leur soutien. Ils ont joué un rôle fondamental puisque ma thèse est une continuité de leurs travaux. Merci pour toutes les précieuses informations que vous m'avez prodiguées au cours de ces trois années.

Je remercie Monsieur Anthony Szymczyk pour son aide très précieuse concernant l'utilisation et la compréhension du modèle SEDE. Les recherches menées en Master 1, également encadrées par Monsieur Boris Lakard, m'ont donné envie de continuer dans ce domaine. Merci pour tous les échanges qui ont souvent été fructueux.

Enfin je tiens à remercier les filles du hand, mes amis, Céline, Thomas, Christian, Léana, Stéphanie et Dimitri, ma famille et en particulier Matthieu qui ont contribué à leurs manières au bon déroulement de ce travail.

Table des matières

Table des matières

Table des matières	1
Avant-propos	4

Chapitre I - Généralités sur les procédés membranaires.....	10
--	-----------

I. Membranes et procédés.....	11
A. Nature chimique des membranes.....	12
B. Origine de la charge de surface	13
C. Structure des membranes	14
D. Modes de fonctionnement	15
E. Modules de filtration.....	16
II. Grandeurs caractéristiques.....	20
A. Flux de perméation.....	20
B. Perméabilité.....	21
C. Taux de rejet.....	21
III. Phénomènes limitant le transfert de matière	23
A. Colmatage.....	23
B. Polarisation de concentration.....	24

Chapitre II - Transport dans les membranes	30
---	-----------

I. Phénomènes électrocinétique et électrochimique	31
A. Potentiel d'écoulement.....	34
B. Potentiel de membrane	38
II. Modèle de transfert de matière	40
A. Historique des modèles de transport.....	40
B. Modèle homogène de transport	42

Chapitre III - Matériel et Méthodes	60
--	-----------

I. Membranes.....	61
II. Solutions	63
A. Solutés neutres.....	63
B. Solutés chargés	63
III. Méthodes d'analyses	65
A. Demande Chimique en Oxygène.....	65
B. Conductimétrie	68
C. Chromatographie ionique	69

Table des matières

IV. Conditions opératoires.....	71
A. Lavage et conditionnement des membranes	71
B. Taux de rejet	72
C. Potentiel de membrane	76
D. Potentiel d'écoulement.....	78
V. Méthode de calcul du taux de rejet réel.....	83
A. Relation de corrélation	83
B. Méthode de variation de la vitesse.....	83
<hr/> Chapitre IV : Recueil de publications	85
<hr/> Publication 1: Influence of salts on the rejection of polyethyleneglycol by an NF organic membrane : Pore swelling and salting-out effects.	90
Publication 2: Determining the Dielectric Constant inside Pores of Nanofiltration Membrane from Membrane Potential Measurements.....	92
Publication 3: Assessment of dielectric contribution in the modeling of multi-ionic transport through nanofiltration membranes.	94
Conclusion et perspectives.....	96
Liste des symboles	101
Annexes	106
Références bibliographiques	108
Liste des figures	117
Liste des tableaux	120

AVANT-PROPOS

Les techniques de séparation par membranes ont pris leur essor dans les années 70, en particulier grâce au développement de membranes plus performantes. Elles font partie de l'ensemble des techniques de séparation qui permettent de réaliser des opérations d'extraction, de purification et de concentration en milieu liquide ou en phase gazeuse. Leur intérêt réside dans un ensemble d'avantages spécifiques :

- elles permettent d'accéder à des seuils de séparation inaccessibles par d'autres technologies (rétention totale de bactéries, de virus, de molécules organiques ou d'ions minéraux) ;
- les opérations d'extraction, de séparation ou de purification s'effectuent par voie purement physique, ce qui ne dégrade pas les produits traités (pas de changement de phase, température adaptée au produit, pas d'oxydation...) ;
- elles sont parfaitement modulables (pas de taille critique pour les installations) et permettent de travailler dans des procédés en continu ;
- elles fonctionnent en systèmes fermés réduisant ainsi les risques de contamination ;
- elles ne nécessitent pas de recourir à des adjuvants de filtration.

Leurs performances technico-économiques expliquent leur présence dans des secteurs d'activités aussi nombreux que variés tels que les industries pharmaceutiques, chimiques, agroalimentaires, textiles, la production d'eau potable, la protection de l'environnement...

Les forces à l'origine du transfert à travers les membranes peuvent être mécanique, électrique, chimique... Les procédés de séparation en phase liquide utilisant une différence de pression comme force de transfert sont qualifiées de « baromembranaires ». Ils regroupent quatre techniques : la microfiltration (μF), l'ultrafiltration (UF), la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (OI). Les trois premières techniques utilisent des membranes poreuses et la quatrième des membranes denses. Elles se différencient par la taille des espèces qu'elles retiennent ou laissent passer. La μF est utilisée pour séparer des espèces dont la taille est de l'ordre du micromètre (cellule animales, levures, bactéries...), l'UF pour séparer des espèces de taille comprise entre ~ 2 et 100 nm (peptides, protéines, virus...), la NF et l'OI pour traiter

des solutés de taille inférieure à 2 nm (sucres, colorants, sels ...). L'OI est généralement utilisée lorsque l'on souhaite une rétention totale des solutés.

Parmi ces quatre techniques, la NF est la plus récente. Depuis son implantation industrielle (années 80), le champ d'applications de la NF n'a cessé de croître : production d'eau potable [Hinkova et al., 2002], déminéralisation du lactosérum [Cuartas-Urbe et al., 2009 ; Les cahiers du CFM, 2000], décoloration des sirops de sucre, traitement des eaux de blanchiment de la pâte à papier contenant des dérivés organiques halogénés [Les cahiers du CFM, 2000], recyclage des eaux de lavage dans l'industrie des traitements de surface [Costa et al., 2006], recyclage d'eau à partir d'effluents de teinturerie [Lau et al., 2009]... Ce développement est poussé par des normes et des lois environnementales de plus en plus sévères, qui demandent des membranes et des techniques de filtration particulièrement performantes, notamment dans le domaine du traitement des effluents et la potabilisation des eaux.

La sélectivité (ou pouvoir de séparation) d'une membrane de NF n'est pas gouvernée uniquement par des effets de taille (liés aux tailles relatives des pores et des solutés) mais aussi par des interactions d'origine électrostatique incluant les forces coulombiennes (dus à la charge de surface de la membrane) et très probablement des phénomènes d'exclusion diélectrique (dus aux différences de constante diélectrique entre la solution dans les nanopores, le matériau membranaire et la solution externe). Même si les applications industrielles de la NF sont de plus en plus importantes, la relative méconnaissance des phénomènes de transport à l'échelle nanoscopique limite son développement. L'intégration de la NF au sein d'un procédé industriel passe souvent donc par une série longue d'essais à cause de la difficulté de prévoir l'efficacité de cette technique en fonction du choix de la membrane et des conditions opératoires. Il est donc évident qu'une meilleure compréhension des mécanismes de transfert en NF favoriserait l'essor de cette technique en industrie. Pour cela, il est nécessaire d'une part, de déterminer les caractéristiques structurales (rayon de pore, épaisseur, porosité ...), électriques et diélectriques des nanofiltres et d'autre part, de disposer d'outils fiables de modélisation reliant les caractéristiques d'un nanofiltre à ses propriétés de transfert afin de pouvoir simuler le comportement de tout nanofiltre vis-à-vis d'un fluide à traiter.

Le présent mémoire traite du transfert de solutés neutres et chargés à travers des membranes de NF et de la caractérisation des propriétés diélectriques des nanopores. Plus

précisément, les travaux ont porté sur (i) l'étude de la rétention de molécules de poly(éthylène glycol) en présence de sels, (ii) l'évaluation de la constante diélectrique de solutions à l'intérieur de nanopores (ϵ_p) à partir de mesures de potentiel de membrane et (iii) la validation de cette méthode par comparaison avec les valeurs de ϵ_p déduites des mesures de taux de rejet ionique.

Des travaux récents ont mis en évidence expérimentalement l'influence de la présence d'un soluté tiers sur le transfert d'une espèce cible en NF [Bouchoux, 2005 ; Umpuch et al., 2010]. Une diminution de la rétention de l'acide lactique et du glucose a par exemple été rapportée par différents auteurs en fonction de la composition ionique [Freger et al., 2000 ; Wang et al., 2002 ; Bargeman et al., 2005 ; Bouranène et al., 2007].

Deux principales hypothèses ont été avancées pour expliquer la chute de rétention de solutés neutres en présence de sels minéraux. La première est une augmentation de la taille des pores de la membrane en présence d'ions (phénomène de gonflement de pores ou « pore swelling ») qui résulterait d'une augmentation de la charge de surface des pores en leur présence. La seconde hypothèse envisagée repose sur l'idée que la présence d'un sel affecterait cette fois les propriétés du soluté non chargé plutôt que celles de la membrane. La présence d'ions dans les pores conduirait à une diminution apparente de la taille des espèces neutres. Cette diminution pourrait s'expliquer à travers une modification de la couche d'hydratation et plus exactement résulter d'une légère déshydratation des espèces neutres (phénomène s'apparentant à un effet de « salting-out »). Une partie de ce travail de thèse a porté sur l'identification et la quantification de ces deux phénomènes (« pore swelling » et « salting-out ») lors de la filtration de poly(éthylène glycol) (PEG) de masse 600 Da en présence de différents sels (KCl, LiCl, MgCl₂, K₂SO₄) sur une membrane de NF en polyamide. Il s'agit d'un sujet fondamental concernant des applications industrielles importantes de la NF qui sont la récupération et le raffinage de molécules organiques en présence de sels.

Cette étude fait suite à un travail initié il y a 5 ans au laboratoire, au cours duquel l'étude de la rétention par une membrane céramique du PEG 600 en présence des mêmes sels avait permis de déterminer les différentes tailles effectives du PEG 600. La connaissance de ces données nous a permis de pouvoir séparer les contributions des phénomènes de déshydratation et de gonflement de pore à la chute des taux de rejet du PEG 600, et ainsi

d'évaluer le rayon de pore moyen de la membrane en présence d'un sel. Cette donnée a été obtenue en ajustant le modèle de transport SEDE (« Steric, Electric and Dielectric Exclusion ») développé au laboratoire sur l'expérience.

Plusieurs approches macroscopiques de modélisation ont été développées pour décrire le transport de matière en NF. Les modèles les plus récents (DSPM-DE [Bandini et al., 2003 ; Mazzoni et al., 2006], SEDE [Szymczyk et al., 2005], PPTM [Déon et al., 2007a ; Déon et al., 2007b]) traitent le solvant comme un milieu continu diélectrique et tiennent compte de la taille des pores et des solutés, de la charge membranaire et ionique, et des constantes diélectriques de l'eau externe, de l'eau confinée et du matériau membranaire. Ils reposent sur l'équation étendue de Nernst-Planck modifiée pour décrire le transport et une équation de partage aux interfaces membrane/solution externe prenant en compte les effets stérique, électrique et diélectriques résultant des différences de constante diélectrique entre l'eau externe, l'eau dans les nanopores et le matériau membranaire. Ils renferment des paramètres d'ajustement : le rayon de pore moyen, le rapport épaisseur/porosité, la densité de charge volumique à l'intérieur des pores et la constante diélectrique de la solution à l'intérieur des pores (ϵ_p). Les deux premiers paramètres sont des caractéristiques structurales de la membrane tandis que les deux derniers sont relatifs au système membrane/solution. Les paramètres structuraux de la couche active peuvent par exemple être déterminés à partir de mesures de rétention de solutés neutres. En revanche, la détermination des deux derniers s'avère très difficile, voire impossible, ce qui pose un problème pour évaluer les qualités prédictives de ces modèles en termes de taux de rejet.

Le deuxième volet de ce travail est consacré à l'évaluation de la constante diélectrique de solutions à l'intérieur de nanopores (ϵ_p) à partir d'une autre grandeur caractéristique du transport en NF – le potentiel de membrane – puis à valider cette méthode en comparant les valeurs obtenues pour ϵ_p à celles déduites des mesures de taux de rejet ionique. Le potentiel de membrane est la différence de potentiel électrique s'établissant de part et d'autre d'une membrane sous l'action d'une différence de concentration.

Ce travail est la suite logique d'une étude théorique menée au laboratoire par Y. Lanteri concernant l'influence de différentes grandeurs (rayon de pore, densité de charge volumique à l'intérieur des pores, constante diélectrique de la solution à l'intérieur des pores...) sur le potentiel de membrane, dans le cas de solutions binaires et ternaires [Lanteri,

2009]. Pour cela, Y. Lanteri avait dû étendre l'application du modèle SEDE à l'étude de cette grandeur (potentiel de membrane). Son travail avait révélé que la mesure du potentiel de membrane à concentration élevée avec des solutions binaire (2 ions) et ternaire (3 ions) devrait permettre d'accéder respectivement, au rayon de pore moyen de la membrane et à la constante diélectrique dans les nanopores.

Dans le présent travail, ces grandeurs physiques ont été déterminées à partir de mesures de potentiel de membrane effectuées avec une membrane de NF en polyamide séparant des solutions binaires (NaCl , CaCl_2) et ternaires ($\text{NaCl} + \text{CaCl}_2$) de composition variable afin d'évaluer l'influence de la nature des ions (taille et charge) sur la constante diélectrique à l'intérieur des pores (ϵ_p). Les valeurs de ϵ_p ainsi obtenues ont ensuite été confrontées à celles déduites des taux de rejet ionique expérimentaux par ajustement du modèle PPTM sur l'expérience. Le rayon de pore moyen et le rapport épaisseur/porosité de la membrane ayant été déterminés au préalable, les paramètres d'ajustement furent ϵ_p et la densité de charge volumique.

Ce mémoire comprend quatre chapitres dont le premier est consacré aux principes de bases de la filtration membranaire. Il permet notamment de définir les principales grandeurs utilisées lors de filtrations et de présenter les principales propriétés des membranes.

Le deuxième chapitre est consacré à la description (i) des phénomènes électrocinétique et électrochimique dans les membranes et (ii) des modèles de transfert de matière en NF. Après avoir présenté un historique des modèles existants, les bases des modèles SEDE et PPTM sont rappelées, puis ces derniers sont appliqués à la modélisation du taux de rejet de solutés neutres et chargés, et au potentiel de membrane.

Le troisième chapitre rassemble les conditions expérimentales de l'étude. Les caractéristiques des membranes et des solutions utilisées, les méthodes analytiques de suivi des concentrations, les pilotes de filtration ainsi que les principaux outils de caractérisation employés y sont décrits. On y trouve également les conditions opératoires.

Le dernier chapitre se présente sous forme d'un recueil de publications présentant les principaux résultats de ce travail de thèse.

Chapitre I - Généralités sur les procédés membranaires

- I. Membranes et procédés
 - A. Nature chimique des membranes
 - B. Origine de la charge de surface
 - C. Structure des membranes
 - D. Modes de fonctionnement
 - E. Modules de filtration
- II. Grandeurs caractéristiques
 - A. Flux de perméation
 - B. Perméabilité
 - C. Taux de rejet
- III. Phénomènes limitant le transfert de matière
 - A. Colmatage
 - B. Polarisation de concentration

I. Membranes et procédés

Une membrane peut être décrite comme une barrière permselective qui, sous l'effet d'une force de transfert, va permettre ou interdire le passage de certaines espèces entre les deux milieux qu'elle sépare. Les procédés membranaires sont classés selon la force agissante à l'origine du transfert, qui peut être une différence de pression, une différence de concentration ou une différence de potentiel électrique (tableau I-1).

Procédé de séparation	Force motrice
Microfiltration (μF)	Différence de pression (ΔP)
Ultrafiltration (UF)	Différence de pression (ΔP)
Nanofiltration (NF)	Différence de pression (ΔP)
Osmose Inverse (OI)	Différence de pression (ΔP)
Dialyse	Différence de concentration (ΔC)
Electrodialyse (ED)	Différence de potentiel électrique (ΔE)
Pervaporation	Différence de pression (ΔP)

Tableau I-1 : Procédés de séparation par membrane en fonction de la force motrice utilisée.

Les procédés membranaires mettant en œuvre une différence de pression sont classés par rapport à la taille des pores de la membrane et donc par rapport aux espèces que l'on souhaite retenir ou non. La figure I-1 présente les différents types de solutés qui peuvent être retenus par une membrane en fonction de la taille de pore.

Les pressions appliquées nécessaires à un fonctionnement optimal varient fortement selon les membranes. La microfiltration et l'ultrafiltration ne requièrent que quelques bars, tandis que la NF peut nécessiter plusieurs dizaines de bars. Les membranes denses d'osmose inverse nécessitent des pressions beaucoup plus importantes pouvant atteindre la centaine de bars.

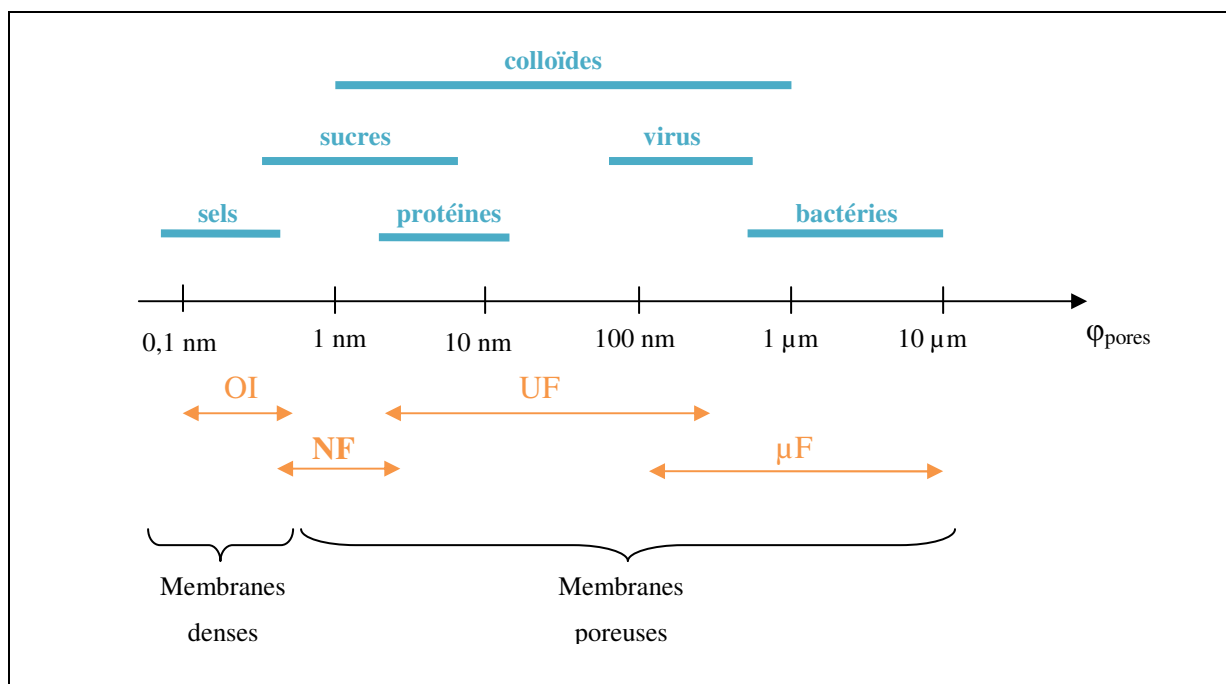


Figure I-1 : Solutés pouvant être retenus par une membrane en fonction de la taille de pore.

A. Nature chimique des membranes

Les membranes utilisées dans les procédés de filtration peuvent être de nature organique ou minérale.

Les membranes minérales (ou inorganiques) de commercialisation plus tardive que les membranes organiques, sont constituées de matériaux céramiques tels que l'alumine ou le dioxyde de titane. Leur grande résistance mécanique, chimique et thermique justifie leurs utilisations dans des conditions extrêmes de température et d'agression chimique, ce qui permet le développement de nouvelles applications dans la séparation membranaire.

Les membranes organiques sont synthétisées à partir de polymères tels que le polyamide, le polysulfone... Historiquement, les membranes organiques furent les premières à être synthétisées. De plus, la plupart des membranes utilisées pour la filtration sont des membranes organiques, en raison de leur coût de production encore très inférieur à celui des membranes inorganiques.

B. Origine de la charge de surface

Les membranes, organique ou inorganique, se chargent en surface lorsqu'elles sont mises en contact avec un milieu polaire tel qu'une solution aqueuse. Cette charge peut être due au caractère acide ou basique des groupements de surface (les membranes organiques possédant des groupes aminés, carboxyliques ou sulfoniques par exemple) ou aux propriétés amphotères des sites de surface (fonction hydroxyle à la surface des oxydes métalliques constituant les membranes céramiques (figure I-2)). L'adsorption d'espèces chargées (ions, polyélectrolytes, surfactant ioniques) à la surface du matériau membranaire peut également générer une charge de surface. Les facteurs influençant la charge d'une membrane sont la nature chimique du matériau membranaire et l'environnement physico-chimique dans lequel la membrane fonctionne (pH, concentration) [Les cahiers du CFM n°4, 2008].

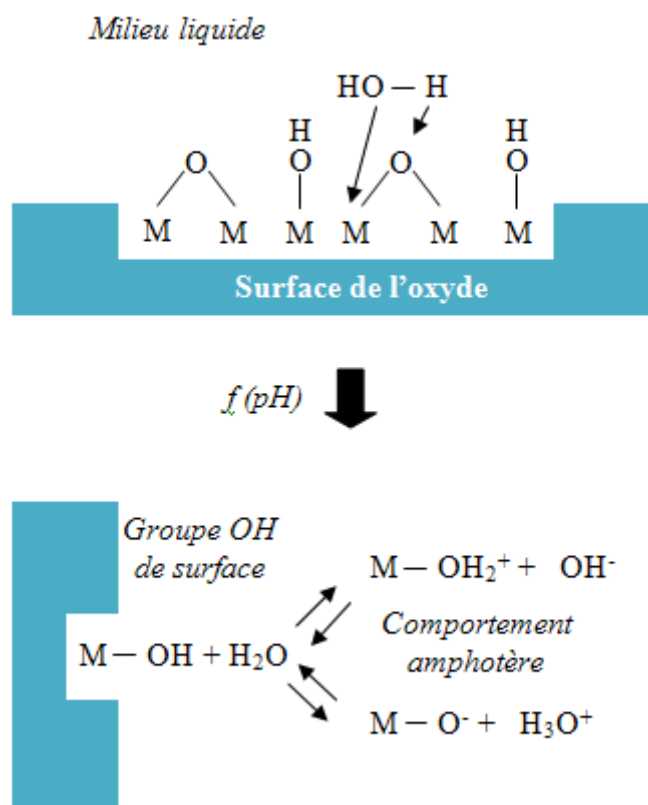


Figure I-2 : Comportement amphotère d'un oxyde métallique : hydratation et formation de la charge électrique en fonction du pH du milieu extérieur [Les cahiers du CFM, 2000].

C. Structure des membranes

Les membranes peuvent également être classées en fonction de la structure des différents matériaux qui la composent (figure I-3) :

- les membranes symétriques dont la structure est homogène sur toute leur épaisseur ;
- les membranes asymétriques (ou anisotropes) dont la structure hétérogène varie sur l'épaisseur. Il peut s'agir de membranes constituées d'un même matériau de porosité variable suivant l'épaisseur ou de plusieurs couches de différents matériaux (membranes composites).

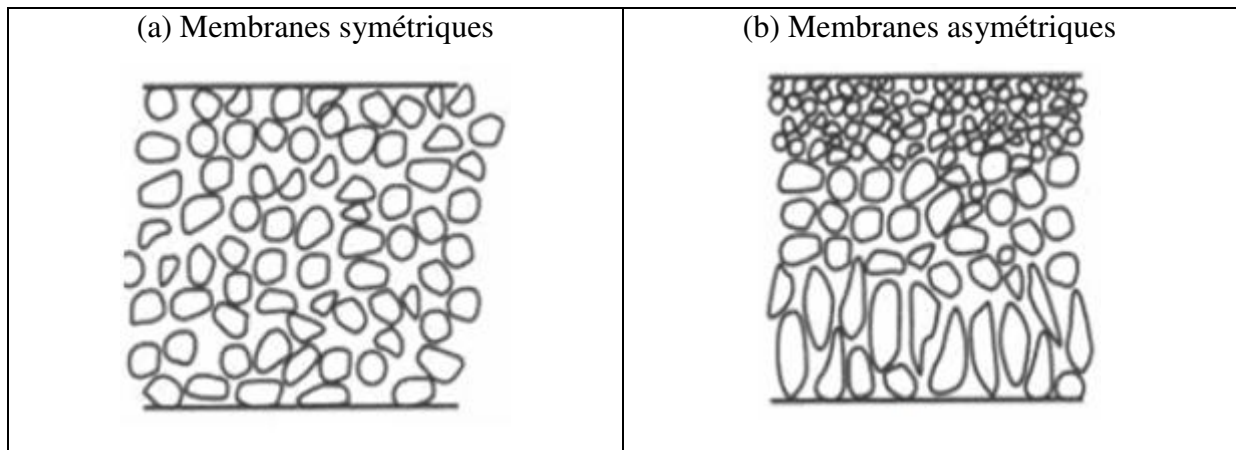


Figure I-3 : Différents types de membranes [Baker, 2004].

Toutes les membranes de NF commercialisées ont une structure asymétrique afin d'obtenir des flux volumiques plus importants par rapport à une structure symétrique.

Une membrane asymétrique est en général constituée d'une couche support macroporeuse (assurant une bonne résistance mécanique) et d'une couche active (régissant la sélectivité) entre lesquelles s'insèrent une ou plusieurs couches intermédiaires dont le rôle est de permettre le dépôt de la couche active et sa tenue en pression (figure I-4).

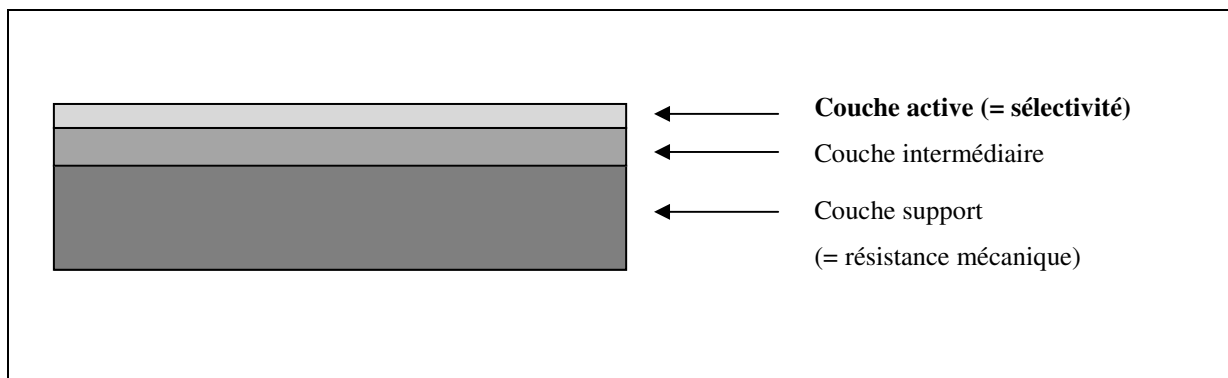


Figure I-4 : Différentes couches constituant une membrane asymétrique.

D. Modes de fonctionnement

Pour les installations de NF, comme pour tous les procédés membranaires impliquant un gradient de pression ΔP , deux modes de fonctionnement sont envisageables (figure I-5) :

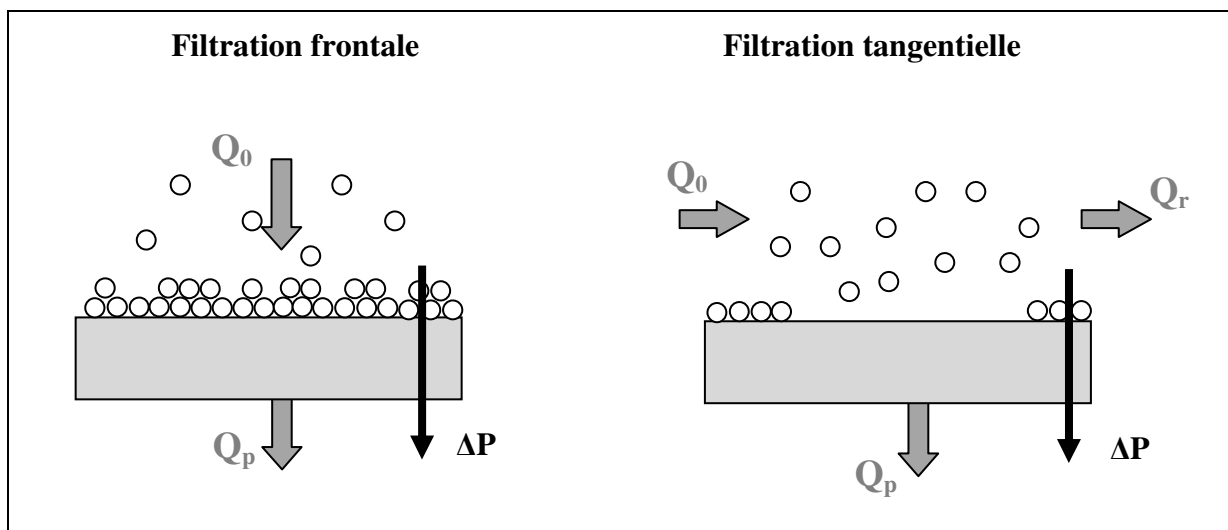


Figure I-5 : Modes de fonctionnement d'une membrane en filtration frontale et tangentielle.

- **Le mode frontal**, pour lequel la solution à traiter circule perpendiculairement à la membrane. Avec ce mode de filtration, les espèces retenues s'accumulent côté rétentat, ce qui peut entraîner une chute du flux de perméation causée par le colmatage de la membrane. Ce mode de filtration est donc efficace dans le cas de solutions peu concentrées et peu colmatantes (potabilisation de l'eau par exemple).

- *Le mode tangentiel*, pour lequel le fluide à traiter circule parallèlement à la membrane. Pour ce mode de filtration, le colmatage dû à l'accumulation de soluté à la surface de la membrane est limité par la circulation du rétentat. Seule une partie de la solution d'alimentation est utilisée pour la production de perméat, la plus grande partie quittant le module. Par conséquent, la filtration tangentielle engendre des coûts plus élevés que la filtration frontale (investissement global et énergie consommée par la pompe de recirculation).

E. Modules de filtration

En vue de leur utilisation, les membranes sont disposées dans des modules de filtration qui constituent les éléments de base des installations de filtration. Tous les modules se composent d'un carter rigide contenant la membrane, d'une entrée et de deux sorties. Le fluide à traiter est admis sous pression à l'entrée du module. Il constitue le liquide d'alimentation. A l'intérieur du module, le débit d'entrée se partage en deux débits de sortie ; la partie du débit qui passe à travers la membrane, appelée perméat et la partie qui ne traverse pas la membrane appelée rétentat. La figure I-6 illustre le principe de fonctionnement.

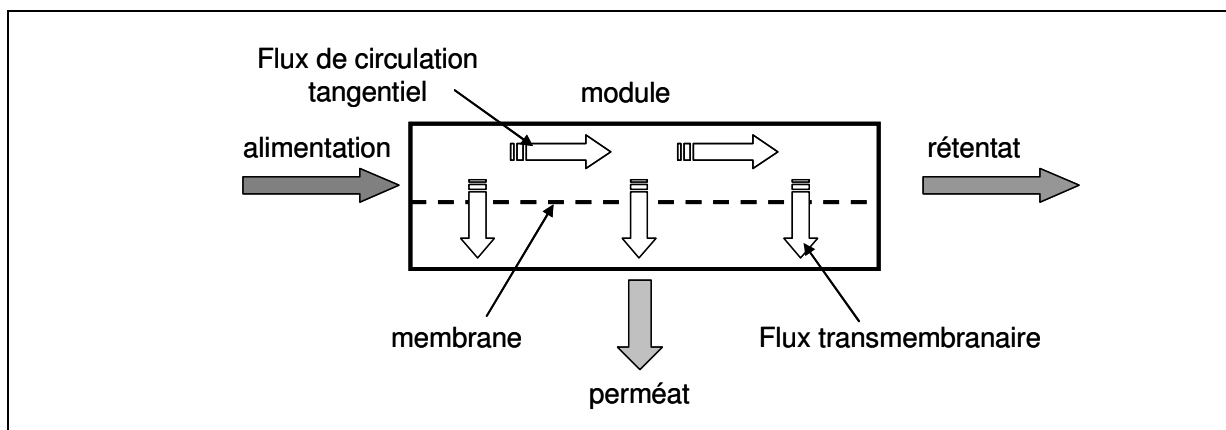


Figure I-6 : Répartition des débits dans un module membranaire.

La surface de filtration est organisée en modules de différentes géométries :

Modules plans de type filtre-pressé (figure I-7)

Ce sont les plus anciens et les plus simples : les membranes sont empilées en mille-feuilles séparés par des cadres intermédiaires qui assurent la circulation des fluides.

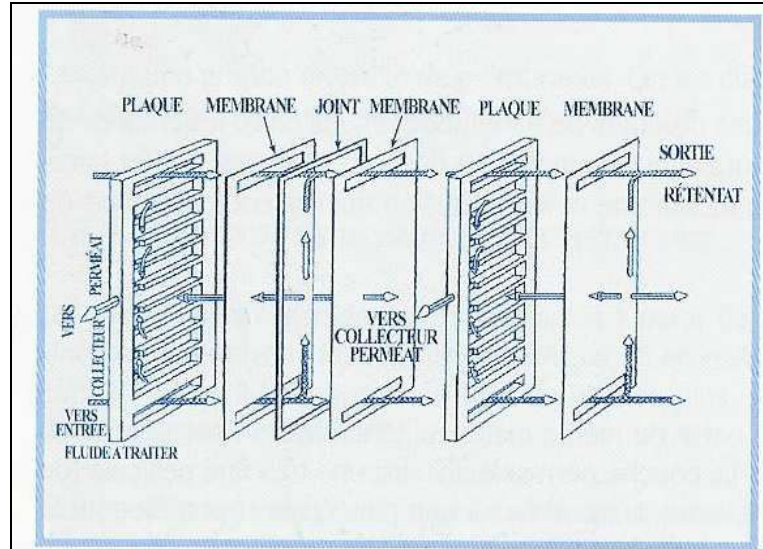


Figure I-7 : Module plan. Schéma d'un montage de type filtre-pressé [Les cahiers du CFM n°2, 2002].

Modules tubulaires (figure I-8)

Ils sont constitués par des faisceaux de tubes de 4 à 25 mm de diamètre intérieur. Ils sont basés sur une technologie simple, facile d'utilisation et de nettoyage, mais ils sont grands consommateurs d'énergie pour une très faible surface d'échange par unité de volume (compacité réduite).

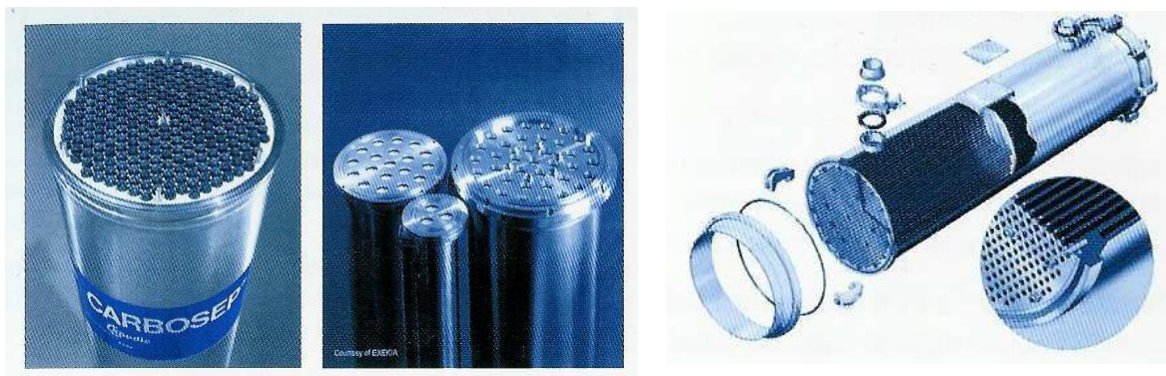


Figure I-8 : Module tubulaire [Les cahiers du CFM n°2, 2002].

Modules à fibre creuse (figure I-9)

Les fibres sont des tubes auto-supportés de diamètre intérieur de l'ordre du mm dont la paroi interne ou externe constitue la couche active de la membrane. Elles sont alignées parallèlement dans une cartouche, récupérateur de perméat (mode peau interne) ou de rétentat (mode peau externe).

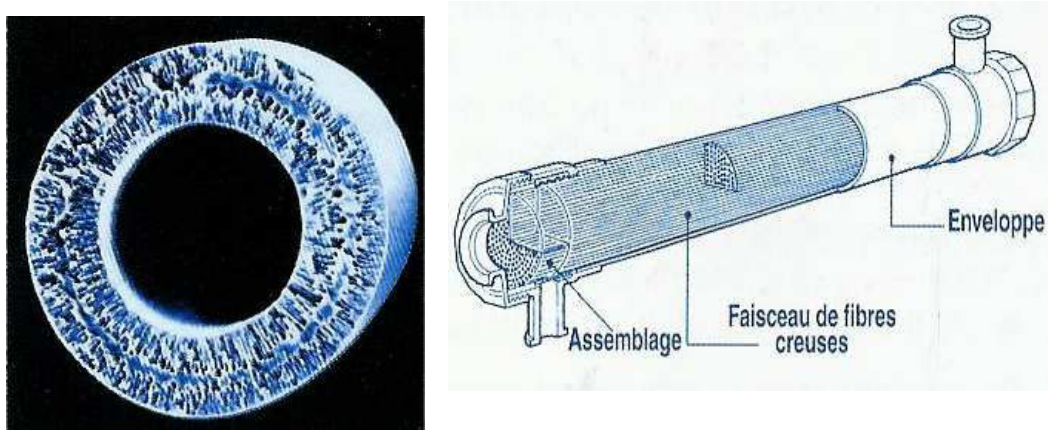


Figure I-9 : Module à fibres creuses. Module MICROZA, PALL [Les cahiers du CFM n°2, 2002].

Modules spiralés (figure I-10)

Une ou plusieurs membranes planes sont enroulées autour d'un tube poreux et creux destiné à collecter le perméat. Ce type de module permet d'obtenir des surfaces filtrantes importantes pour un faible encombrement et un coût peu élevé. C'est une solution typiquement choisie dans l'industrie agroalimentaire pour le traitement de fluides clarifiés.

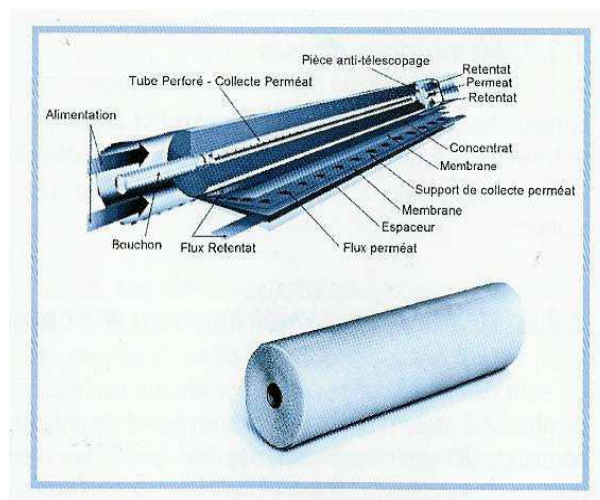


Figure I-10 : Module spiralé : schéma d'un module [Les cahiers du CFM n°2, 2002].

Chapitre I - Généralités sur les procédés membranaires

Les principaux avantages et inconvénients des modules adaptés aux quatre géométries de membranes énoncées ci-dessus sont regroupés dans le tableau I-2.

Géométrie	Avantages	Inconvénients
Plane	Possibilité de récupérer le perméat produit par chaque élément membranaire	Nettoyage in situ assez difficile
Spirale	Compacité Faible coût d'investissement	Pré-traitement nécessaire Nettoyage in situ très difficile
Tubulaire	Très peu d'exigences de pré-traitement Nettoyage in situ facilité	Consommation énergétique élevée Compacité limitée
Fibre creuse	Compacité élevée Faible consommation énergétique Faible coût d'investissement	Pré-traitement nécessaire en mode interne/externe

Tableau I- 2: Avantages et inconvénients des différents modules membranaires [Fievet et al., 2009].

II. Grandeurs caractéristiques

A. Flux de perméation

Le flux de perméat d'une membrane est une grandeur spécifique qui représente le débit de solution traversant la membrane par unité de surface, et qui s'exprime en $\text{m}^3/(\text{s m}^2)$.

Lors de la filtration d'un solvant pur, l'expression du flux de perméat est :

$$J_v = J_w = \frac{\Delta P}{\eta R_m} = L_p \Delta P \quad (\text{I-1})$$

où J_v est le flux de perméat, J_w le flux d'un solvant pur, ΔP la pression transmembranaire, η la viscosité dynamique du fluide, R_m est la résistance membranaire au transfert du solvant et L_p sa perméabilité.

Le flux de perméat d'un soluté qui est retenu par la membrane est plus faible, pour une même pression, que celui du solvant pur (figure I-11). La différence de concentration de part et d'autre de la membrane induit une différence de pression osmotique qui s'oppose à la différence de pression appliquée.

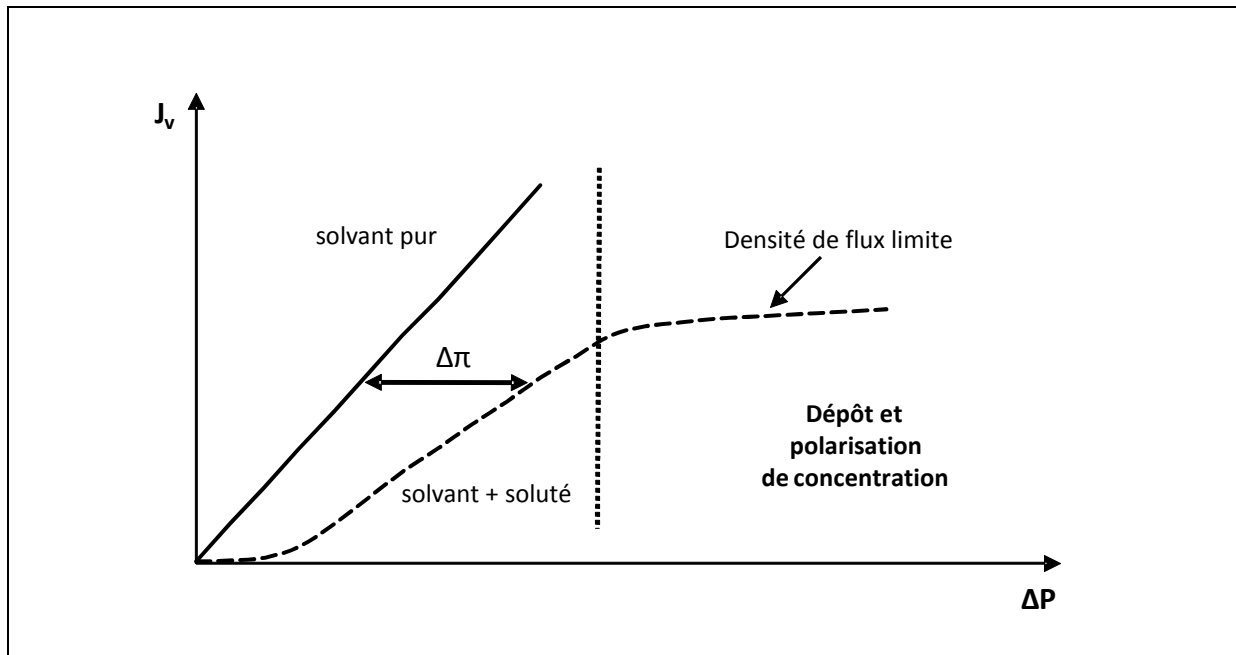


Figure I-11 : Courbe illustrant le phénomène de pression osmotique.

La figure I-11 indique que le flux tend vers une constante à partir d'une certaine pression transmembranaire. Cette valeur limite est appelée densité de flux limite [Espinasse, 2003].

L'expression du flux de perméat devient :

$$J_v = L_p (\Delta P - \Delta \pi) = \frac{(\Delta P - \Delta \pi)}{\eta R_m} \quad (I-2)$$

B. Perméabilité

La perméabilité à l'eau (L_p) est une grandeur caractéristique de la membrane, qui représente le flux volumique de perméat par unité de pression (relation (I-1)). Elle peut être exprimée en $\text{m}^3/(\text{s m}^2 \text{ Pa})$ ou en $\text{L}/(\text{h m}^2 \text{ bar})$. Cette grandeur est déterminée pour une température donnée à cause de la viscosité du fluide. En considérant la membrane comme un matériau poreux, la perméabilité peut être reliée aux caractéristiques structurales de pores à partir de l'équation de Hagen-Poiseuille :

$$L_p = \frac{r_p^2}{8\eta(\Delta x / A_k)} \quad (I-3)$$

où r_p représente le rayon de pore moyen, $\Delta x/A_k$ le rapport épaisseur/porosité de la membrane. Les pores sont ainsi considérés comme cylindriques, identiques et non interconnectés.

C. Taux de rejet

Ce paramètre caractérise la qualité d'une séparation soluté/solvant. Celui-ci représente la capacité de la membrane à retenir une espèce présente en solution. Deux taux de rejet peuvent être définis :

- **le taux de rejet observé $R_{i,obs}$** , déterminé à partir de la concentration du soluté dans le perméat $c_i^{\Delta x}$ et celle dans la solution d'alimentation c_i^{δ} (ou rétentat).

$$R_{i,obs} = 1 - \frac{c_i^{\Delta x}}{c_i^{\delta}} \quad (I-4)$$

Le taux de rejet observé est une donnée expérimentale puisque les concentrations nécessaires à son calcul peuvent être mesurées directement. Il dépend des conditions hydrodynamiques telles que la vitesse de circulation du fluide dans le module, la géométrie du module, ...

- **le taux de rejet intrinsèque $R_{i,int}$** , qui est une donnée intrinsèque du couple membrane/soluté et qui est déterminée à partir de la concentration du soluté à la paroi de la membrane c_i^0 et de la concentration dans le perméat.

$$R_{i,int} = 1 - \frac{c_i^{\Delta x}}{c_i^0} \quad (I-5)$$

Le taux de rejet intrinsèque est caractéristique des performances réelles de séparation de la membrane vis-à-vis d'un soluté indépendamment des conditions hydrodynamiques. Le taux de rejet intrinsèque est calculé à partir de la mesure du taux de rejet observé connaissant les conditions hydrodynamiques du système.

III. Phénomènes limitant le transfert de matière

Lors de la filtration d'une solution (solvant avec soluté), le flux volumique de perméat (J_v) peut être inférieur à celui du solvant pur (J_w). Cette diminution peut s'expliquer par l'intervention de plusieurs phénomènes dépendant des caractéristiques de la membrane et du fluide à traiter.

A. Colmatage

Le colmatage est un phénomène qui intervient à l'interface membrane / solution ou dans le volume poreux (formation d'un gâteau, adsorption, bouchage de pores...) et dont la conséquence est une diminution de la perméabilité et une variation de la sélectivité de la membrane au cours du temps [Bouchoux, 2004]. Le colmatage peut être contrôlé et limité dans des conditions expérimentales adaptées. Parfois, c'est le colmatage qui permet la séparation des solutés.

Deux types de colmatages sont à distinguer :

- le colmatage réversible, dû à l'accumulation de matière à la surface de la membrane, qui est éliminé simplement en supprimant la pression transmembranaire ou par simple rinçage avec le solvant. Pour ce type de colmatage, les propriétés de la membrane ne sont pas modifiées ;
- le colmatage irréversible, plus contraignant, caractérisé par un bouchage des pores en surface ou en profondeur, qui nécessite un lavage chimique de la membrane.

Le colmatage des membranes est un phénomène important qui suscite de nombreuses études fondamentales et expérimentales visant à maîtriser sa formation et ses conséquences sur les performances de filtration membranaire [Agenson et al., 2007 ; Bacchin et al., 2005]. Les recherches effectuées trouvent notamment de nombreuses applications dans les domaines industriels tels que l'industrie laitière, papetière ou le traitement des eaux.

B. Polarisation de concentration

Un autre phénomène intervenant dans la diminution du flux de perméat est l'accumulation de matière au voisinage de la surface de la membrane. La polarisation de concentration est caractérisée par la formation d'une couche liquide (d'épaisseur δ) à la surface de la membrane au sein de laquelle la concentration en espèces dissoutes augmente sous l'effet de la perméation. Un modèle utilisé pour décrire ce phénomène est la théorie du film. L'épaisseur de la couche de polarisation dépend essentiellement des conditions hydrodynamiques appliquées dans le module et notamment de la vitesse de circulation du fluide à la surface de la membrane. Afin de limiter le phénomène de polarisation de concentration, la vitesse de circulation doit être la plus grande possible.

Sous l'influence du gradient de pression transmembranaire, soluté et solvant sont entraînés par convection vers la membrane. Le soluté, partiellement ou complètement retenu, s'accumule progressivement à la surface de celle-ci créant ainsi une surconcentration à l'interface membrane / solution. Les concentrations à l'interface membrane/solution et dans la solution d'alimentation sont notées, c_i^0 et c_i^δ , respectivement. Cette différence de concentration ($c_i^0 \neq c_i^\delta$) entraîne un phénomène de rétro-diffusion du soluté visant à équilibrer la concentration jusqu'à ce que l'état stationnaire soit atteint. Le flux de soluté traversant la membrane (J_s) est alors égal au flux de convection (J_s^{conv}) dirigé vers la membrane sous l'action du gradient de pression, qui est diminué du flux de diffusion (J_s^{diff}) se déplaçant en sens inverse sous l'action du gradient de concentration (figure I-12).

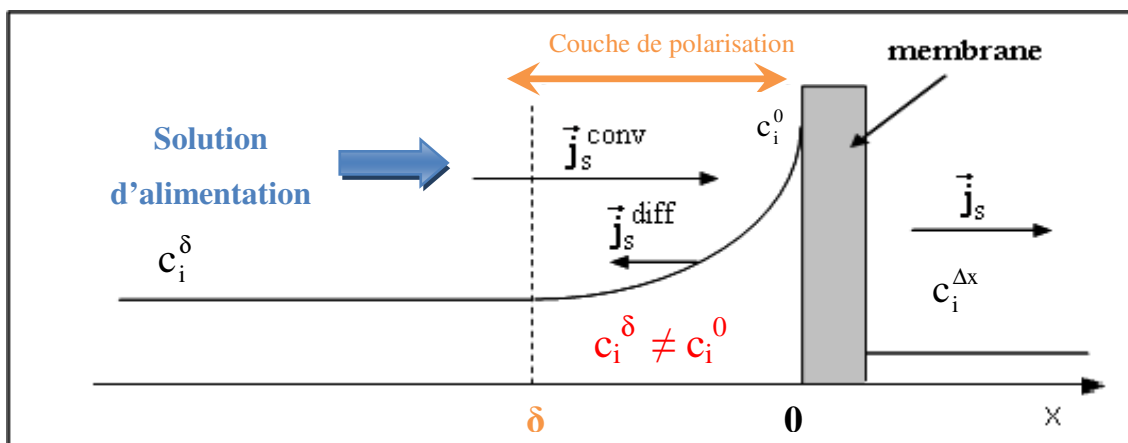


Figure I-12 : Phénomène d'établissement de la couche de polarisation de concentration.

A partir d'un bilan de matière sur l'épaisseur de la couche de polarisation, le flux de soluté transféré à travers la membrane ($J_s = J_v c_i^{\Delta x}$) peut s'écrire de la façon suivante (pour un soluté non chargé) [Blatt et al., 1970] :

$$J_s = J_v c_i(x) - D_{i,\infty} \frac{dc_i(x)}{dx} = J_v c_i^{\Delta x} \quad (\text{I-6})$$

où J_v est le flux volumique de perméat, $c_i(x)$ est la concentration du soluté i en un point x situé dans la couche limite et $D_{i,\infty}$ représente le coefficient de diffusion de l'espèce i à dilution infinie.

En tenant compte des conditions aux limites, $c_i(x) = c_i^\delta$ pour $x = \delta$ et $c_i(x) = c_i^0$ pour $x = 0$, l'intégration de l'équation (I-6) conduit à l'expression suivante :

$$J_v = k \ln \left(\frac{c_i^0 - c_i^{\Delta x}}{c_i^\delta - c_i^{\Delta x}} \right) \quad (\text{I-7})$$

avec

$$k = \frac{D_{i,\infty}}{\delta} \quad (\text{I-8})$$

Dans cette relation, k désigne le coefficient de transfert de matière. Il dépend de la nature du soluté, de la vitesse de circulation du fluide et de la géométrie du module de filtration.

L'introduction des équations des taux de rejet observé et intrinsèque (relations (I-4) et (I-5)) dans l'équation (I-7) permet d'accéder à la relation qui lie ces deux grandeurs :

$$\ln \left(\frac{1 - R_{i,\text{obs}}}{R_{i,\text{obs}}} \right) = \ln \left(\frac{1 - R_{i,\text{int}}}{R_{i,\text{int}}} \right) + \frac{J_v}{k} \quad (\text{I-9})$$

ou encore :

$$R_{i,obs} = \frac{1}{1 + \left(\frac{1 - R_{i,int}}{R_{i,int}} \right) \exp(Pe)} \quad (I-10)$$

avec

$$Pe = \frac{J_v \delta}{D_{i,\infty}} = \frac{J_v}{k} \quad (I-11)$$

Le nombre de Peclet est un nombre adimensionnel qui exprime le rapport entre le flux de convection et le flux de diffusion à l'intérieur de la couche de polarisation.

Si $Pe \gg 1$: la convection est prépondérante dans la couche limite, la polarisation de concentration est favorisée et la rétention diminue.

Si $Pe \ll 1$: la diffusion diminue considérablement l'augmentation de concentration à la membrane. La polarisation de concentration est négligeable.

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} e^{Pe} = 1$$

La relation (I-10) montre que lorsque l'épaisseur de la couche de polarisation est faible, $\lim_{\delta \rightarrow 0} \exp(Pe) = 1$ et donc $R_{i,obs} = R_{i,int}$. Par contre, pour des flux (J_v) élevés et pour une épaisseur de couche de polarisation non négligeable, $\lim_{J_v \rightarrow \infty} \exp(Pe) \rightarrow \infty$ et donc $R_{i,obs} = 0$. Il est donc clair que l'épaisseur de la couche de polarisation doit être la plus mince possible afin de limiter la chute de la rétention à flux élevés.

En réarrangeant la relation (I-10), le taux de rejet intrinsèque s'écrit :

$$R_{i,int} = \frac{R_{i,obs} \exp(Pe)}{1 - R_{i,obs} (1 - \exp(Pe))} \quad (I-12)$$

Cette relation permet de calculer le taux de rejet intrinsèque à partir de la mesure du taux de rejet observé (c'est-à-dire à partir des mesures de $c_i^{\Delta x}$ et c_i^{δ}).

Le coefficient de transfert de matière k est calculé à partir de la relation suivante :

$$k = \frac{D_{i,\infty} Sh}{d_h} \quad (I-13)$$

où d_h et Sh désignent respectivement le diamètre hydraulique de la section d'écoulement et le nombre de Sherwood. Le diamètre hydraulique (d_h) est lié à la géométrie du module et joue un rôle important selon le fluide à traiter.

Le coefficient de transfert k peut donc être relié aux grandeurs caractéristiques du module (diamètre hydraulique de la section d'écoulement d_h), aux conditions hydrodynamiques (vitesse d'écoulement tangentielle V_t) et aux propriétés du fluide par une corrélation de type Sherwood :

$$Sh = a Re^b Sc^c \quad (I-15)$$

Re est le nombre de Reynolds caractérisant le régime d'écoulement (laminaire ou turbulent) et Sc le nombre de Schmidt. Les nombres de Reynolds et de Schmidt sont des nombres adimensionnels définis respectivement par :

$$Re = \frac{\rho V_t d_h}{\eta} \quad (I-16)$$

$$Sc = \frac{\eta}{\rho D_{i,\infty}} \quad (I-17)$$

où V_t représente la vitesse de circulation de la solution d'alimentation et ρ sa masse volumique.

La substitution des expressions du nombre de Reynolds (relation I-16) et du nombre de Schmidt (relation I-17) dans l'expression du nombre de Sherwood (relation I-15) conduit à la relation suivante :

$$\frac{k d_h}{D_{i,\infty}} = a \left(\frac{\rho V_t d_h}{\eta} \right)^b \left(\frac{\eta}{\rho D_{i,\infty}} \right)^c \quad (I-18)$$

Le coefficient de transfert peut donc s'écrire :

$$k = \left(a \rho^{(b-c)} \eta^{(c-b)} D_{i,\infty}^{(1-c)} d_h^{(b-1)} \right) V_t^b \quad (\text{I-19})$$

Les valeurs des coefficients a, b et c dépendent des conditions hydrodynamiques, c'est-à-dire de la nature de l'écoulement, et de la géométrie du module de filtration. Elles peuvent être déterminées à partir de relations empiriques dont les plus utilisées sont répertoriées par Van den Berg et al. et Bouchoux [Van den Berg et al., 1989 ; Bouchoux, 2004] (pour des géométries tubulaire ou plane) :

- pour des conditions d'écoulement laminaire ($Re < 2000$) et L^* la longueur d'établissement ($L^* = 0,029 d_h Re$)

$$L < L^* \quad \Rightarrow \quad Sh = 0,664 Re^{0,5} Sc^{0,33} \left(\frac{d_h}{L} \right)^{0,33} \quad (\text{Grober}) \quad (\text{I-20a})$$

$$L > L^* \quad \Rightarrow \quad Sh = 1,86 Re^{0,33} Sc^{0,33} \left(\frac{d_h}{L} \right)^{0,33} \quad (\text{Graetz-Leveque}) \quad (\text{I-20b})$$

- pour des conditions d'écoulement turbulent ($Re > 2000 - 4000$)

$$Sc < 1 \quad \Rightarrow \quad Sh = 0,023 Re^{0,8} Sc^{0,33} \quad (\text{Dittus-Boelter}) \quad (\text{I-20c})$$

$$1 \leq Sc \leq 1000 \quad \Rightarrow \quad Sh = 0,023 Re^{0,875} Sc^{0,25} \quad (\text{Deissler}) \quad (\text{I-20d})$$

$$Sc > 1000 \quad \Rightarrow \quad Sh = 0,0096 Re^{0,91} Sc^{0,35} \quad (\text{Harriott-Hamilton}) \quad (\text{I-20e})$$

- en présence d'espaceurs

$$\text{- Avec espaceur UF} \Rightarrow Sh = 0,0096 Re^{0,51} Sc^{0,60} \quad (\text{Da Costa}) \quad (\text{I-20f})$$

Conditions hydrodynamiques :

$$Sc > 5 \times 10^6$$

$$Re < 10$$

$$3 \times 10^{-3} < d_h/L < 7 \times 10^{-3}$$

- Avec espaceur RO \implies $Sh = 0,065 Re^{0,875} Sc^{0,25}$ (Schock-Miquel) (I-20g)

Conditions hydrodynamiques : $Sc < 1000$
 $100 < Re < 1000$
 $2 \times 10^{-3} < d_h/L < 4 \times 10^{-3}$

- Avec espaceurs commerciaux \implies $Sh = 0,20 Re^{0,57} Sc^{0,40}$ (Koutsou) (I-20h)

Ces relations classiques sont utilisées par de nombreux auteurs pour déterminer l'influence de la couche de polarisation de concentration au sein des procédés membranaires. Les expressions précédentes se rapportent à deux géométries différentes, les modules plans ou les modules tubulaires. Dans notre cas, un module plan avec espaceur est utilisé. La présence d'espaceurs change radicalement le profil de l'écoulement [Schwinge et al., 2004 ; Zimmerer et al., 1996]. Leur but est d'améliorer le transfert dans la couche de polarisation (= diminution du phénomène de polarisation) par la création de zones instables dans l'écoulement. Les relations que nous avons utilisées lors des différentes études sont donc celles établies pour les modules plans par Schock-Miquel [Schock-Miquel, 1987] et Koutsou [Koutsou et al., 2009].

Afin de s'affranchir de la couche de polarisation, des méthodes de détermination indirectes peuvent être mises en œuvre. Dans cette étude, la Méthode de Variation de la Vitesse (VVM) a été utilisée à l'instar de précédentes études [Kimura, 1974 ; Jonsson et al., 1977 ; Déon, 2007] (Méthode présentée dans le Chapitre III-Matériel et Méthodes).

Chapitre II - Transport dans les membranes

- I. Phénomènes électrocinétique et électrochimique
 - A. Potentiel d'écoulement
 - B. Potentiel de membrane
- II. Modèle de transfert de matière
 - A. Historique des modèles de transport
 - B. Modèle homogène de transport

I. Phénomènes électrocinétique et électrochimique

La distribution des espèces au voisinage de la surface de la membrane est affectée par les sites chargés qui se trouvent sur cette dernière. Les forces électrostatiques exercées par la charge de surface attirent les espèces de charge opposée et repoussent celles de même charge. Le potentiel électrostatique exercé par la charge de surface est modifié au sein d'une couche appelée double couche électrique (DCE). Bien qu'il existe plusieurs modèles pour décrire la structure de la DCE, le modèle « triple couche » de Gouy-Chapman-Stern-Graham (modèle GCSG) est le plus couramment utilisé. Au voisinage de la surface, les contre-ions sont majoritaires et les co-ions minoritaires. Deux couches parallèles à la surface peuvent être distinguées dans la double couche électrique : la couche compacte (CC) et la couche diffuse (CD) (figure II-1).

- **Couche compacte**

Selon la nature de l'interaction ion-surface, les ions sont susceptibles de s'approcher plus ou moins près de la surface. Les contre-ions vont pénétrer à l'intérieur d'une couche mince (épaisseur estimée entre 0,5 et 1 nm [Hunter, 1993 ; Sasidhar et al., 1982]) et très structurée par effet électrostatique et former la couche compacte. Lorsque l'interaction entre la surface et le contre-ion est purement électrostatique, les ions sont qualifiés d'ions indifférents [Hunter, 1981]. Dans ce cas, les ions conservent leur sphère d'hydratation et se positionnent dans un plan fictif parallèle à la surface, appelé plan de Helmholtz externe (PHE). Ainsi, le PHE représente la distance minimale d'approche du centre d'un ion solvaté attiré par la surface sous l'effet de la force d'interaction électrostatique. En revanche, quand les interactions ions-surface ne sont pas uniquement de nature électrostatique, les ions s'adsorbent spontanément et spécifiquement [Hunter, 1981] sur la surface même si le matériau n'est pas chargé. Dans ce cas, les ions peuvent se débarrasser totalement ou en partie de leur sphère d'hydratation et donc se rapprocher d'avantage de la surface. Par conséquent, l'ion pénètre au delà du PHE et se positionne dans le plan de Helmholtz interne (PHI) (figure II-1).

- **Couche diffuse**

La frontière entre la couche diffuse et la couche compacte est appelée plan d'Helmholtz externe (PHE). La longueur de Debye (χ^{-1}), donnée par la relation (II-1), est une estimation de l'épaisseur de la couche diffuse [Lyklema, 1995]. Ce paramètre est très utile pour estimer la portée des effets électrostatiques.

$$\chi^{-1} = \left(\frac{2Fe}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T} I \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{II-1})$$

avec F la constante de Faraday, ϵ_0 la permittivité du vide, ϵ_r la constante diélectrique du solvant, e la charge élémentaire, k_B la constante de Boltzmann, T la température et I la force ionique de la solution donnée par :

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2 \quad (\text{II-2})$$

où c_i et z_i sont respectivement la concentration et la valence de l'ion i .

La relation (II-1) fait apparaître clairement que l'épaisseur de la CD ($\sim \chi^{-1}$) est fonction de l'inverse de la force ionique de la solution. L'augmentation de la force ionique implique une diminution de l'épaisseur de la couche diffuse. Ce phénomène est appelé la compression de la DCE.

Lorsque la phase solide et la phase liquide sont mises en mouvement tangentiel l'une par rapport à l'autre, la CC reste solidaire du solide alors que la CD est entraînée par le liquide. La CD glisse par rapport à la CC, ce plan de glissement est appelé plan de cisaillement. Par définition, le potentiel zêta (ζ) représente la valeur du potentiel électrostatique au niveau de ce plan de glissement. Il est généralement admis que le plan de cisaillement est confondu avec le PHE [Hiemenz, 1986 ; Lyklema, 1995]. Par conséquent, le potentiel zêta est considéré comme une bonne estimation du potentiel au niveau du PHE (noté Ψ_D) [Lyklema, 1995 ; Hunter, 1993].

Le point isoélectrique (pie) correspond au pH pour lequel le potentiel zêta s'annule, ce qui se traduit par une charge nette de la membrane (surface physique du matériau + couche compacte) globalement nulle [Lyklema, 1995].

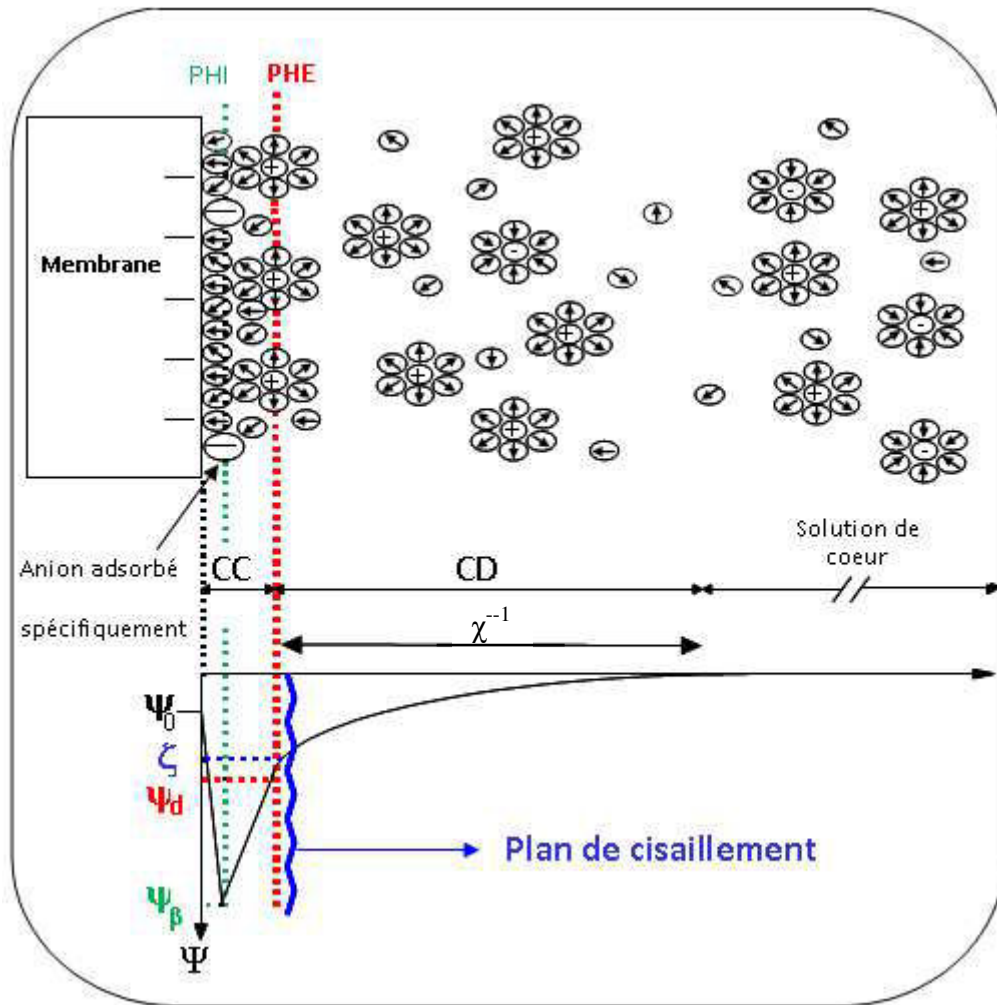


Figure II-1 : Représentation de la double couche à l'interface solide-solution. PHI : Plan d'Helmholtz Interne ; PHE : Plan d'Helmholtz Externe ; CC : couche compacte ; CD : couche diffuse ; Ψ_0 : potentiel de surface ; Ψ_β : potentiel au PHI ; Ψ_d : potentiel au PHE ; ζ : potentiel zêta [Les cahiers du CFM n°4, 2008].

Ainsi, dans le cas des membranes basse UF et NF, les tailles de pores sont faibles et les DCE occupent la totalité du pore et la variation radiale du potentiel électrostatique dans le pore devient alors négligeable.

L'interface solide-liquide peut être modélisée par deux condensateurs plans, avec :

$$\sigma_0 = C_{\text{int}} (\Psi_0 - \Psi_\beta) \quad (\text{II-3})$$

$$\sigma_{\beta} = C_{\text{int}} (\Psi_{\beta} - \Psi_0) + C_{\text{ext}} (\Psi_{\beta} - \Psi_d) \quad (\text{II-4})$$

$$\sigma_d = C_{\text{ext}} (\Psi_d - \Psi_{\beta}) \quad (\text{II-5})$$

avec :

$$\sigma_0 + \sigma_{\beta} + \sigma_d = 0 \quad (\text{II-6})$$

où σ_0 , σ_{β} et σ_d représentent respectivement la densité de charge de surface, la densité de charge de la couche compacte et la densité de charge de la couche diffuse, C_{int} et C_{ext} les capacités intégrales des régions interne et externe de la couche compacte. Ψ_0 , Ψ_{β} et Ψ_d sont respectivement le potentiel de surface, le potentiel au PHI et le potentiel au PHE.

A. Potentiel d'écoulement

Les techniques dites "transmembranaires" (mesures à travers les pores de la membrane) telles que le potentiel d'écoulement transmembranaire s'avèrent moins adaptées à la caractérisation de la couche active des membranes composites et/ou à petits pores. En effet, l'interprétation des grandeurs mesurées est rendue difficile de par la structure multicouche de ces membranes et du caractère très sélectif de leur couche active.

Une alternative possible est d'effectuer les mesures de potentiel d'écoulement tangentiellement à la surface de la couche active de la membrane et non plus à travers ses pores. Cette procédure de mesure présente l'avantage de s'affranchir des couches sous-jacentes ainsi que des différences de concentration (« parasites ») se créant inévitablement de part et d'autre de la couche active. Le signal mesuré traduit donc directement les propriétés de la couche active (couche qui assure la sélectivité de la membrane) et peut ainsi être relié à des paramètres plus fondamentaux de l'interface comme le potentiel zêta.

La méthode tangentielle consiste à appliquer un gradient de pression hydrostatique à travers un canal d'écoulement formé par deux matériaux identiques séparés par une entretoise et dont les surfaces à étudier sont mises en regard (figure II-2).

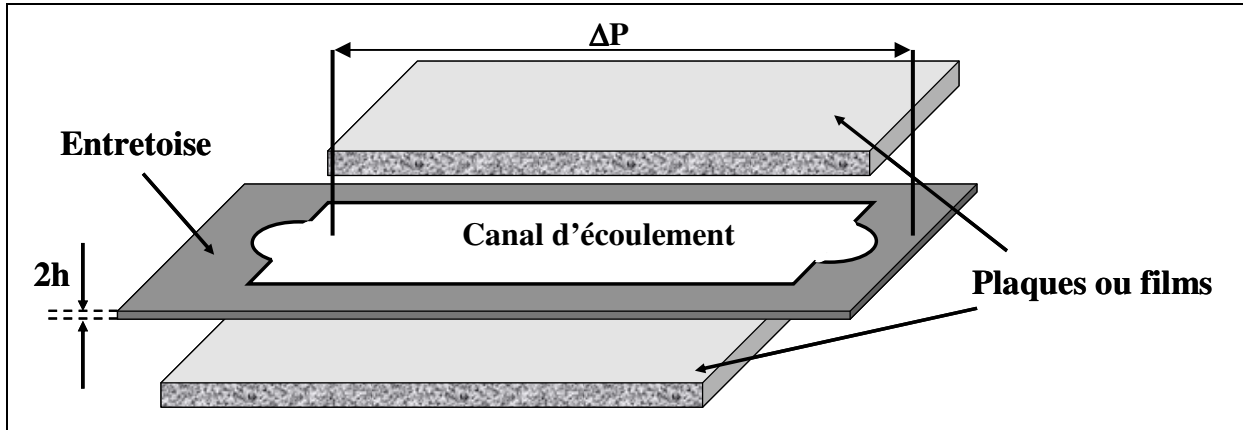


Figure II-2 : Représentation schématique d'un canal d'écoulement de géométrie parallélépipédique [Les cahiers du CFM n°4, 2008].

Pour introduire le phénomène de potentiel d'écoulement, considérons l'exemple d'un canal formé par deux membranes chargées négativement. Dans ce cas, la double couche électrique à l'interface solide/liquide renferme un excès de charges positives. L'application d'une différence de pression de part et d'autre du canal va faire migrer les charges présentes dans la partie diffuse de la double couche électrique vers le compartiment basse pression, créant ainsi un courant d'écoulement i_s (figure II-3).

Du fait de l'électroneutralité, un courant de conduction i_c se crée et fait migrer les contre-ions dans le sens opposé à l'écoulement. Lorsque l'état stationnaire est atteint, les deux courants se compensent d'où :

$$i = i_s + i_c = 0 \quad (\text{II-3})$$

Une différence de potentiel est alors mesurée de part et d'autre du canal correspondant au potentiel d'écoulement ($\Delta\phi_s$) [Reynard, 1987].

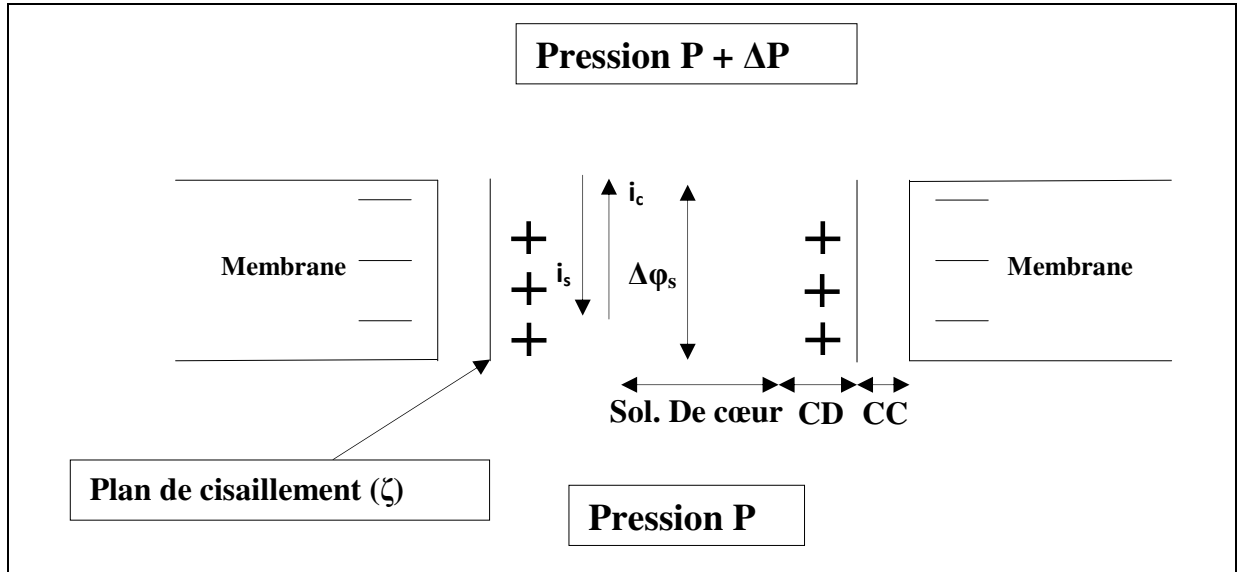


Figure II-3 : Schéma explicatif de l'origine du potentiel d'écoulement [Fievet et al., 2002].

La méthode classique consiste à mesurer la différence de potentiel électrique à l'état stationnaire pour différentes surpressions (ΔP) appliquées (figure II-4a et 4b). L'augmentation de la surpression accentue le déplacement local des ions dans la couche diffuse. La polarisation des pores devient de plus en plus importante, ce qui se traduit par une augmentation du potentiel d'écoulement ($\Delta\phi_s$). Lorsque les solutions séparées par la membrane ont la même concentration ($\Delta C = 0$, condition requise dans la définition du potentiel d'écoulement), la variation de $\Delta\phi_s$ avec ΔP est linéaire (figure II-4c). La pente de la droite ainsi obtenue représente le coefficient de potentiel d'écoulement (SP) (relation II-4) :

$$SP = \left(\frac{\Delta\phi_s}{\Delta P} \right)_{i=0, \Delta C=0} \quad (II-4)$$

La relation d'Helmholtz-Smoluchowski (H-S) [Hunter, 1981] permet d'accéder au potentiel zêta à partir des mesures de potentiel d'écoulement tangentiel (TSP) :

$$SP = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r \zeta}{\eta \lambda} \quad (II-5)$$

avec λ la conductivité de la solution d'alimentation.

Cette relation n'est valable que lorsque la taille de pores est très largement supérieure à l'épaisseur de la double-couche électrique (recouvrement des DCE) mais également lorsque la totalité du courant de conduction circule par le canal d'écoulement. Dans le cas de la mesure tangentielle du potentiel d'écoulement de membranes poreuses, une partie du courant de conduction peut circuler par les pores du matériau [Fievet et al., 2006]. Dans ce cas, la relation classique d'Helmholtz-Smoluchowski n'est plus valable et il est nécessaire d'accéder à la conductance totale du système membrane/canal/membrane (G_t). Une fois cette grandeur mesurée, le potentiel zêta peut être calculé par l'équation (II-6) connaissant la géométrie du canal d'écoulement [Fievet et al., 2004].

$$\zeta = \frac{\Delta\phi_s}{\Delta P} G_t \frac{\eta}{\epsilon_0 \epsilon_r} \left(\frac{l}{2h L_c} \right) \quad (\text{II-6})$$

où G_t la conductance total du système membrane/canal/membrane qui prend en compte la conductance des pores de la membrane, $2h$ la hauteur du canal, L_c la largeur et l la longueur.

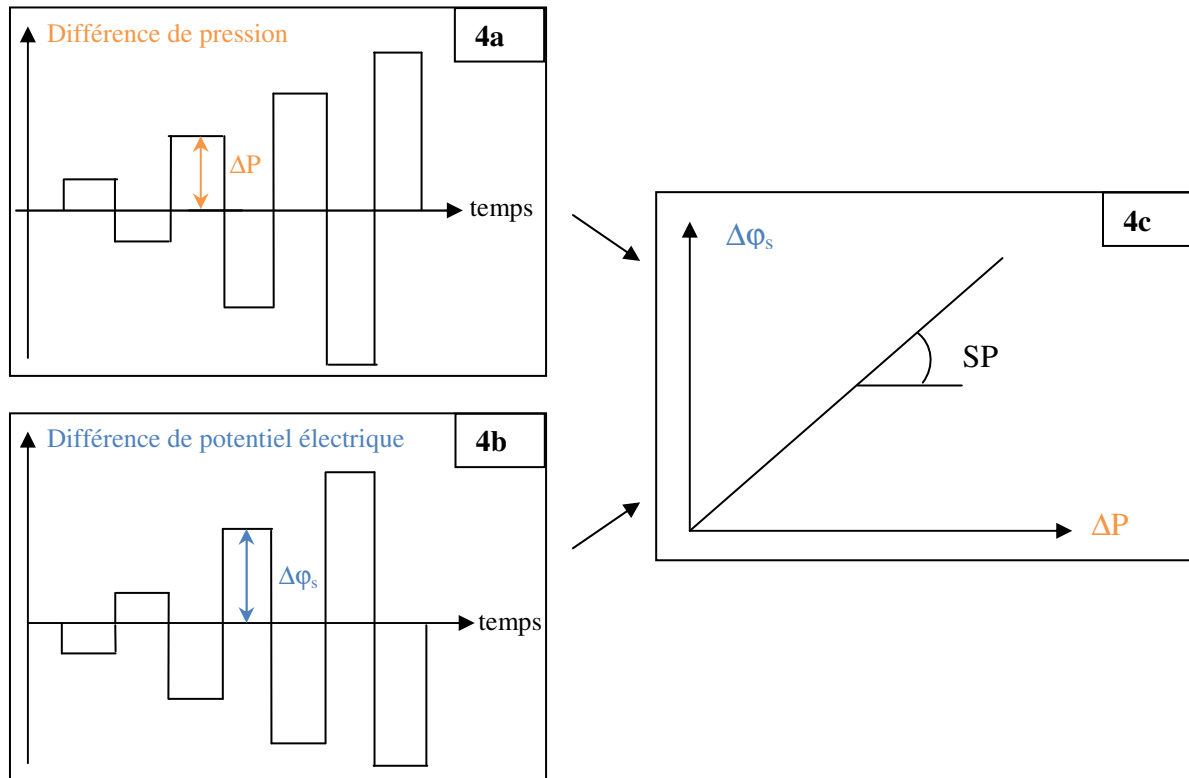


Figure II-4 : Représentation schématique de la mesure du potentiel d'écoulement, SP : coefficient de potentiel d'écoulement. $\Delta\phi_s$: potentiel d'écoulement [Les cahiers du CFM n°4, 2008].

Le potentiel zêta peut ensuite être converti en densité de charge de surface électrocinétique (σ_d) d'après la théorie de Gouy-Chapman aux interfaces [Hunter, 1981] :

$$\sigma_d = -\text{sign}(\zeta) \sqrt{2\epsilon_r \epsilon_0 RT \sum_i c_i^\delta \left[\exp\left(\frac{-z_i F \zeta}{RT}\right) - 1 \right]} \quad (\text{II-7})$$

Il doit être souligné que l'équation (II-7) ne fournit qu'une estimation de la densité de charge de surface à l'intérieur des pores de la membrane car elle ne tient compte ni du processus de régulation de charge, ni de la plus faible dissociation des groupements fonctionnels de surface due à la plus faible constante diélectrique de la solution dans les nanopores. L'utilisation de cette relation suppose par ailleurs que le potentiel de surface à l'intérieur des pores et le potentiel de la surface membranaire externe sont identiques. σ_d doit donc être considéré comme la densité de charge de surface maximale possible à l'intérieur des pores.

Pour pouvoir être introduite dans l'équation d'électroneutralité (II-18b), la densité de charge doit être homogène à une concentration. On définit donc la densité de charge volumique dans les pores X qui correspond au nombre de moles de charge par unité de volume de pore. Dans le cas d'une géométrie de pore cylindrique, cette densité de charge volumique peut être calculée à partir de la densité surfacique par la relation suivante [Cavaco Morão et al., 2008] :

$$X = -\frac{2 \sigma_d}{F r_p} \quad (\text{II-8})$$

B. Potentiel de membrane

La technique du potentiel de membrane consiste à étudier l'effet de la charge de surface de la membrane sur la diffusion d'un soluté à travers cette dernière. Deux compartiments de concentrations différentes séparés par une membrane sont considérés.

Lorsqu'une membrane inerte sépare deux compartiments (I et II) contenant le même soluté à des concentrations différentes C_I et C_{II} (avec $C_I > C_{II}$), les ions diffusent de la solution la plus concentrée vers la solution la plus diluée à travers la membrane. Deux ions A^+ et B^- sont considérés. Comme les mobilités des ions diffèrent, il se crée un flux de charges d'un compartiment à l'autre. Ce flux induit un champ électrique dans la zone de diffusion (établissement d'un potentiel de diffusion ou tension de jonction) qui s'oppose au déplacement des charges les plus mobiles (B^-) et au contraire accélère les plus lentes (A^+) jusqu'à ce que leurs flux soient égaux afin de respecter l'électroneutralité (figure II-5).

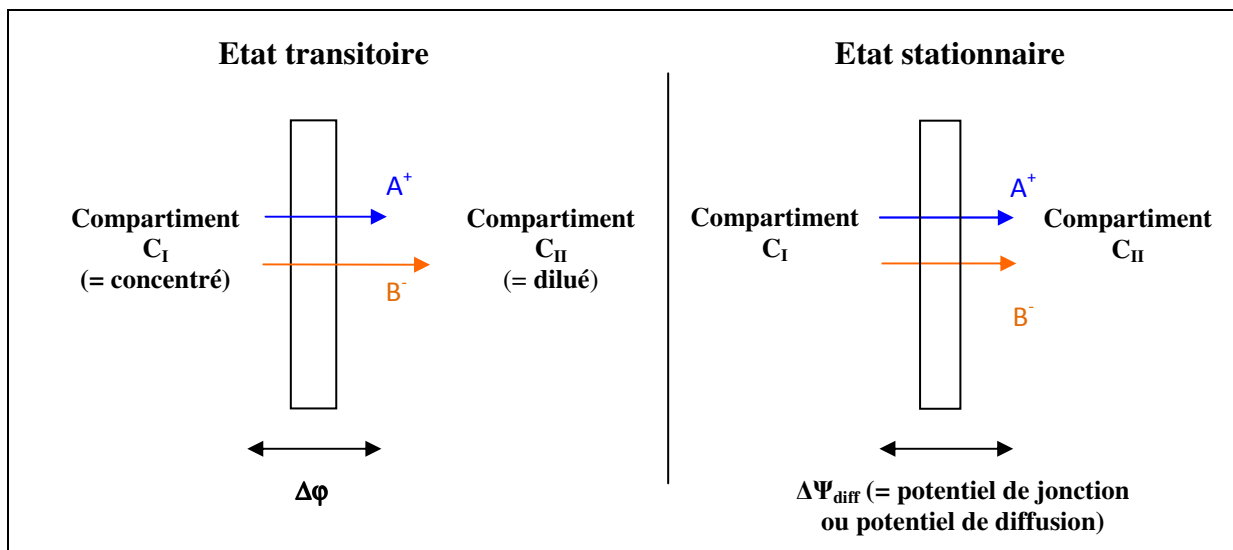


Figure II-5 : Principe d'établissement du potentiel de diffusion.

Ainsi, après un bref régime transitoire, il s'établit un régime stationnaire de diffusion caractérisé par un flux ionique électriquement neutre. Le potentiel de jonction créé de part et d'autre de la membrane est appelée par définition potentiel de diffusion ($\Delta\Psi_{diff}$). Il faut noter que le régime n'est réellement stationnaire que si les concentrations dans les deux compartiments sont maintenues constantes dans le temps.

Lorsque la membrane est chargée, le potentiel électrique engendré résulte du transport par diffusion-migration au sein de la membrane et de l'exclusion aux interfaces membrane/solution externe. Ce potentiel ainsi créé est appelé potentiel de membrane et noté $\Delta\Psi_m$.

II. Modèle de transfert de matière

Bien que la NF soit en plein essor actuellement, il est évident que la complexité des mécanismes de transfert à travers des micropores nuit à un développement optimal de cette technique séparative sur le plan industriel. Il est donc nécessaire de développer des outils suffisamment simples et fiables permettant de comprendre et de prévoir les performances de séparation des membranes de NF. Dans ce chapitre, les bases du modèle de transport sont présentées, puis appliquées à la modélisation du taux de rejet et du potentiel de membrane.

A. Historique des modèles de transport

Plusieurs approches ont été développées pour décrire le transport de matière dans des membranes de filtration. La première approche consiste à appliquer la Thermodynamique des Processus Irréversibles (TPI) au transfert d'un soluté à travers les membranes de filtration. Les informations structurales de la membrane ne sont pas nécessaires pour cette approche car cette dernière est considérée comme une boîte noire ne présentant pas de description du transport des espèces. D'après le principe de réciprocité d'Onsager [Onsager, 1931], les coefficients phénoménologiques sont symétriques. Ainsi, Staverman montra que l'ensemble des phénomènes de transport à travers une membrane pouvait être décrit, dans un système à n composants, par $n(n+1)/2$ coefficients phénoménologiques [Staverman, 1952]. Lorsqu'un système est constitué d'un solvant et d'un soluté neutre, les relations phénoménologiques du flux volumique et du flux molaire de soluté s'expriment en fonction de trois coefficients de transport : le coefficient de réflexion de la membrane, sa perméabilité au soluté et sa perméabilité à l'eau [Kedem et al., 1958]. Ces auteurs étendirent ensuite leur approche au cas d'une solution contenant un électrolyte binaire [Kedem et al., 1963]. Spiegler et Kedem ont par ailleurs établi une équation reliant le taux de rejet du soluté au flux volumique via un coefficient de réflexion de la membrane et sa perméabilité au soluté. Le modèle de Spiegler-Kedem a été appliqué avec succès dans de nombreux cas et est encore très fréquemment utilisé aujourd'hui. La notion de charge membranaire étant absente du modèle de Spiegler-Kedem, elle fut ensuite introduite dans les expressions du coefficient de réflexion et de la perméabilité au soluté en utilisant la théorie de la charge fixe [Hoffer et al., 1967 ; Jitsura et al., 1983].

La seconde approche, proposée par Schlögl à partir d'une simplification des équations de la TPI [Schlögl, 1964], repose sur l'utilisation de l'équation de Nernst-Planck étendue

(c'est-à-dire incluant le transport du soluté par convection). Le modèle de charge d'espace, dont les bases ont été établies par Osterle et ses collaborateurs [Morrison et al., 1965 ; Gross et al., 1968 ; Fair et al., 1971], prend en compte l'équation de Nernst-Planck étendue couplée à une description bidimensionnelle des profils radiaux de potentiel électrique. Il a essentiellement été employé pour étudier les phénomènes électrocinétiques à l'intérieur de pores cylindriques et n'a été que très peu appliqué à l'étude de la rétention d'électrolytes en raison de la complexité des calculs requis [Neogi et al., 1981 ; Wang et al., 1995]. Appliqué à des pores chargés et sélectifs, le modèle de charge d'espace est en effet un modèle bidimensionnel tenant compte des variations axiales et radiales de la pression, du potentiel électrostatique et des concentrations ioniques à l'intérieur de pores cylindriques.

Afin de simplifier les calculs, Schlögl et Dresner [Schlögl, 1966 ; Dresner, 1972] proposèrent de combiner l'équation étendue de Nernst-Planck à la théorie de la charge fixe : l'exclusion des solutés est régie par des équilibres thermodynamiques aux interfaces (équilibres de Donnan) et le transport à l'intérieur de la membrane est décrit par l'équation de Nernst-Planck étendue couplée à une condition d'électroneutralité locale. Cette approche du transport permet de simplifier considérablement les calculs, en considérant les concentrations et les potentiels électrostatiques homogènes radialement dans les pores, et de les étendre aisément au transport de mélanges d'électrolytes. Les modèles homogènes sont donc des formes simplifiées du modèle de charge d'espace dans lesquels l'équation de Poisson-Boltzmann est remplacée par une condition d'électroneutralité locale.

Avec cette vision, la notion de taille de pore est absente et plusieurs auteurs l'ont ensuite améliorée en introduisant des coefficients hydrodynamiques dans leur modèle de transport [Nakao et al., 1982 ; Wang et al., 1995 ; Bowen et al., 1996] afin de prendre en compte l'influence de la paroi des pores sur la diffusion et la convection. Bowen et al. ont également introduit la taille des pores dans les équations de partage aux interfaces sous forme d'un coefficient de partage stérique (DSPM [Bowen et al., 1997]). Palmeri et al., quant à eux, ont défini le domaine de validité de l'approximation homogène en terme de rayon de pore et de densité de charge membranaire et montré qu'elle pouvait être appliquée raisonnablement à la plupart des membranes de NF [Palmeri et al., 1999]. Tout comme le modèle homogène DSPM proposé par Bowen et al., le modèle homogène HET développé par Palmeri et al. considère un mécanisme d'exclusion des solutés chargés incluant des effets stérique et électrique [Palmeri et al., 2002].

Yaroshchuk a étudié le phénomène d'exclusion diélectrique généré par la différence des constantes diélectriques de la solution et de la membrane ("production" de charges images) et a montré qu'il pouvait jouer un rôle primordial en NF [Yaroshchuk, 2000 ; Yaroshchuk, 2001]. Vezzani et Bandini ont utilisé les équations de Yaroshchuk décrivant l'interaction diélectrique liée à la "production" de forces images et les ont introduites dans le DSPM [Vezzani et al., 2002]. Bowen et Welfoot ont également modifié le DSPM en tenant compte de l'exclusion diélectrique mais en considérant que celle-ci est régie principalement par la différence d'énergie de Born d'un ion entre l'extérieur et l'intérieur des pores [Bowen et al., 2002]. Szymczyk et Fievet ont récemment proposé le modèle homogène SEDE incluant l'effet des forces images (sur la base des équations établies par Yaroshchuk pour des pores cylindriques) et l'effet diélectrique de Born (à l'aide d'un modèle de Born modifié) [Szymczyk et al., 2005].

Afin de tenir compte de l'hétérogénéité des performances le long de la membrane, certains auteurs ont également couplé cette approche du transport dans la membrane à une modélisation bidimensionnelle du transport dans la couche de polarisation [Bhattacharjee et al., 1999 ; Déon et al., 2007 ; Déon et al., 2011]. Très récemment, des auteurs ont également montré qu'il était possible, et même plus réaliste, de considérer une variation de densité de charge de la membrane le long du pore, contrairement à l'hypothèse qui est faite dans les modèles précédemment cités [Déon et al., 2011 ; Silva et al., 2011].

B. Modèle homogène de transport

Les couches support des membranes n'étant pas sélectives vis-à-vis des ions et des molécules organiques de faible masse moléculaire (solutés "cibles" en NF), elles ne sont pas prises en compte dans la description du transport donné ci-après. La couche active de la membrane est décrite par un ensemble de pores droits et parallèles. La géométrie de pore est cylindrique. Chaque pore est caractérisé par sa longueur Δx (représentant l'épaisseur effective, incluant la tortuosité, de la couche active) et une grandeur r_p représentant le rayon de pore moyen pour des pores cylindriques (figure II-6). Afin de s'affranchir des effets de bords, nous supposerons $\Delta x \gg r_p$.

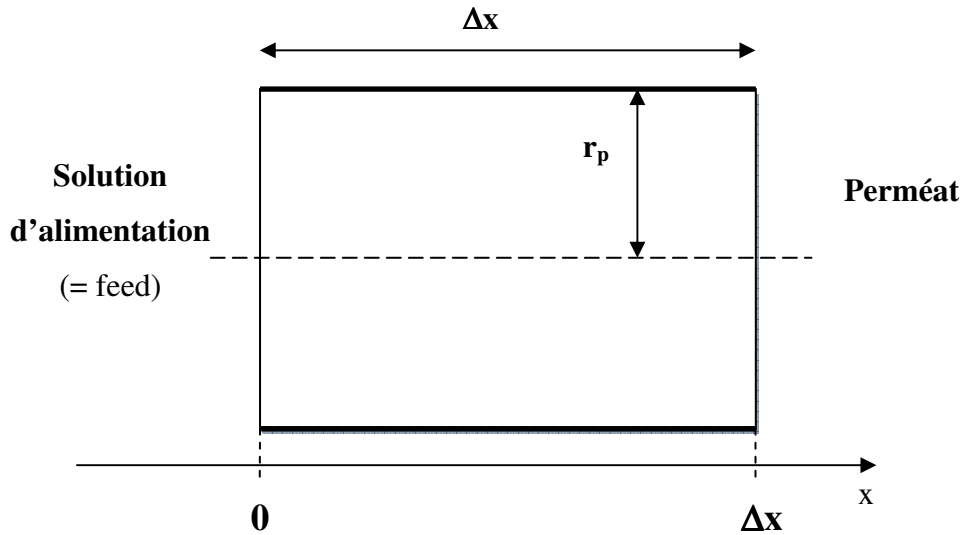


Figure II-6 : Représentation schématique d'un pore de la couche active.

Toutes les grandeurs (flux, vitesse, concentration, potentiel électrostatique) sont définies comme étant des fonctions moyennées radialement, les déviations spatiales par rapport à la moyenne étant négligées (approximation homogène).

Le phénomène de séparation est modélisé par la succession d'étapes suivantes : (i) tout d'abord, les solutés se répartissent à l'interface membrane/solution d'alimentation selon des lois de distribution appropriées ; (ii) le transport à l'intérieur de la couche active est ensuite décrit par une combinaison de 3 modes de transport : convection, diffusion et électromigration (pour les espèces chargées) ; (iii) finalement, les solutés se répartissent à l'interface membrane/perméat selon les mêmes lois de distribution.

1. Equation de partage aux interfaces

Le potentiel électrochimique d'un ion i en phase liquide de valence z_i peut être écrit sous la forme suivante :

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i^0 + k_B T \ln\left(\frac{c_i}{c^0}\right) + z_i e \Psi \quad (\text{II-9})$$

avec μ_i^0 : le potentiel chimique standard de l'ion i , Ψ : le potentiel électrostatique.

Les potentiels électrochimiques de part et d'autre des interfaces membrane/solutions externes sont égaux, soit :

$$\bar{\mu}_i = \tilde{\mu}_i \quad (\text{II-10})$$

où $\bar{\mu}_i$ représente le potentiel électrochimique à l'intérieur de la membrane.

En utilisant l'équation (II-9), l'équation (II-10) s'écrit :

$$\bar{\mu}_i^0 + k_B T \ln \left(\frac{\bar{c}_i}{c^0} \right) + z_i e \bar{\Psi} = \mu_i^0 + k_B T \ln \left(\frac{c_i}{c^0} \right) + z_i e \Psi \quad (\text{II-11})$$

où \bar{c}_i représente la concentration de l'espèce à l'intérieur des pores, c_i la concentration de l'espèce à l'extérieur de la membrane, k_B représente la constante de Boltzmann et e la charge élémentaire.

Le potentiel chimique standard est supposé constant à travers les interfaces membrane/solution externe, soit : $\bar{\mu}_i^0 = \mu_i^0$. L'équation (II-11) devient alors :

$$k_B T \ln \left(\frac{\bar{c}_i}{c_i} \right) = z_i e (\bar{\Psi} - \Psi) \quad (\text{II-12})$$

L'équation (II-12) est valable pour les deux interfaces membrane/solution externe. Par la suite, l'interface considérée est désignée par un exposant qui peut être « int » lorsqu'il s'agit d'une interface quelconque, « 0 » ou « Δx » lorsqu'il s'agit respectivement de l'interface avec le compartiment concentré (rétentat) ou dilué (perméat).

En posant : $\Delta \Psi_D^{\text{int}} = \Psi^{\text{int}} - \bar{\Psi}^{\text{int}}$, l'expression du coefficient de partage de l'ion i aux interfaces membrane/solution externe est :

$$\frac{\bar{c}_i^{\text{int}}}{c_i^{\text{int}}} = \exp \left(- \frac{z_i e \Delta \Psi_D^{\text{int}}}{k_B T} \right) \quad (\text{II-13})$$

où le symbole Δ traduit une variation par rapport à la solution externe, $\Delta\Psi_D^{\text{int}}$ représente le potentiel de Donnan.

L'équation (II-13) aux interfaces membrane/solution d'alimentation (0) et membrane/perméat (Δx), devient respectivement :

$$\frac{c_i^{-0}}{c_i^0} = \exp\left(-\frac{z_i e \Delta\Psi_D^0}{k_B T}\right) \quad (\text{II-14a})$$

$$\frac{c_i^{-\Delta x}}{c_i^{\Delta x}} = \exp\left(-\frac{z_i e \Delta\Psi_D^{\Delta x}}{k_B T}\right) \quad (\text{II-14b})$$

Ces équations sont aussi appelées équations de partage de Donnan [Donnan, 1995]. Dans ce cas, seules les interactions électrostatiques entre les sites de surface chargés (charges fixes) et les ions présents en solution régissent le phénomène d'exclusion aux interfaces. Les co-ions sont repoussés par les charges fixes et leur concentration dans la membrane est inférieure à leur concentration dans la solution d'alimentation. A l'inverse, les contre-ions sont attirés par les charges fixes de la membrane et sont en excès à l'intérieur de la membrane.

Cette vision de partage aux interfaces a ensuite été améliorée en tenant compte d'autres phénomènes d'exclusion dont :

- l'effet stérique (via ϕ_i) ;
- l'effet diélectrique de Born ($\Delta W_{i,\text{Born}}^{\text{int}}$) qui résulte de la différence de constante diélectrique entre la solution externe et la solution à l'intérieur des pores ;
- l'effet diélectrique dû à la création de forces images ($\Delta W_{i,\text{im}}^{\text{int}}$) qui interviennent entre un ion présent dans le pore et les charges de polarisation induites au niveau de la discontinuité diélectrique entre le pore et le matériau membranaire ;
- la variation du coefficient d'activité des ions entre la solution à l'intérieur (γ_i^{int}) et celle à l'extérieur (γ_i^{ext}) des pores.

Le symbole ' indique que les grandeurs sont normalisées par $k_B T$.

Ces différents phénomènes sont introduits dans le modèle via un coefficient de partage κ_i^{int} qui prend en compte tous les phénomènes d'exclusion autres que ceux décrits par l'exclusion de Donnan :

$$\kappa_i^{\text{int}} = \phi_i^{\text{int}} \frac{\gamma_i^{\text{int}}}{\gamma_i} \exp(\Delta W_{i,\text{Born}}^{\text{int}}) \exp(\Delta W_{i,\text{im}}^{\text{int}}) \quad (\text{II-15})$$

L'insertion de l'équation (II-15) dans l'équation (II-13) permet d'écrire l'équation de partage dans le cadre du modèle de transport :

$$\frac{c_i^{\text{int}}}{c_i} = \phi_i^{\text{int}} \frac{\gamma_i^{\text{int}}}{\gamma_i} \exp\left(\frac{-z_i e \Delta \Psi_D^{\text{int}}}{k_B T}\right) \exp(-\Delta W_{i,\text{Born}}^{\text{int}}) \exp(-\Delta W_{i,\text{im}}^{\text{int}}) \quad (\text{II-16})$$

ou encore :

$$\frac{c_i^{\text{int}}}{c_i} = \kappa_i^{\text{int}} \exp\left(\frac{-z_i e \Delta \Psi_D^{\text{int}}}{k_B T}\right) \quad (\text{II-17})$$

Les conditions d'électroneutralité dans les solutions (rétentat et perméat) et dans la membrane sont données par les équations (II-18a et 18b) :

$$\sum_i z_i c_i^{\text{int}} = 0 \quad (\text{a}) \qquad \sum_i z_i c_i^{\text{int}} = -X \quad (\text{b}) \quad (\text{II-18})$$

où X représente la densité de charge volumique de la membrane (définie comme le nombre de moles de charges par unité de volume de pore) qui est supposée indépendante de la position axiale dans les pores.

En introduisant l'équation de partage (II-16) dans l'équation (II-18b), l'expression suivante, traduisant la condition d'électroneutralité dans les pores, est obtenue :

$$\sum_i \left[z_i c_i^{\text{int}} \phi_i^{\text{int}} \frac{\gamma_i^{\text{int}}}{\gamma_i^{\text{ext}}} \exp \left(\frac{-z_i e \Delta \Psi_D^{\text{int}}}{k_B T} - \Delta W_{i,\text{Born}}^{\text{int}} - \Delta W_{i,\text{im}}^{\text{int}} \right) \right] + X = 0 \quad (\text{II-19})$$

a. Effet stérique

Le principe d'exclusion stérique est basé sur le fait que quelle que soit la nature de l'espèce, celle-ci ne peut passer au travers de la membrane que si sa taille est inférieure aux diamètres des pores de celle-ci. Dans un travail portant sur la filtration de solutions colloïdales ou protéiques, Ferry [Ferry, 1936] proposa un modèle d'exclusion stérique. Il développa le concept de coefficient de partage qui est le rapport de la concentration du soluté juste à l'intérieur des pores sur celle juste à l'extérieur des pores.

Le coefficient de partage traduit le fait qu'à l'intérieur d'un pore, le centre des espèces est exclu d'une région annulaire d'épaisseur égale à leur rayon (figure II-7) et l'aire accessible au soluté est donc inférieure à celle du pore.

Le coefficient de partage s'écrit pour une géométrie cylindrique :

$$\phi_i = \left(1 - \frac{r_i}{r_p} \right)^2 = (1 - \lambda_i)^2 \quad (\text{II-20})$$

Le coefficient de partage ne dépend ni de la concentration, ni des conditions opératoires mais seulement du rapport du rayon de l'ion du soluté (r_i) sur le rayon du pore (r_p) comme le montre la relation (II-20) et (II-21).

$$\lambda_i = \frac{r_i}{r_p} \quad (\text{II-21})$$

où r_i représente le rayon de l'ion i .

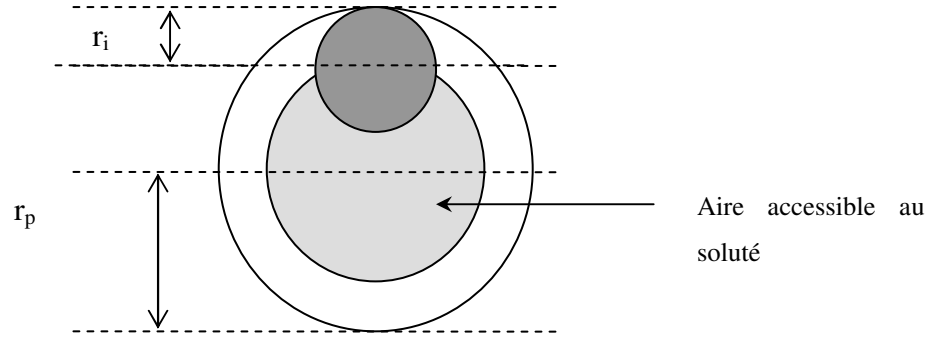


Figure II-7 : Section d'accès d'un soluté à l'intérieur d'un pore cylindrique.

r_i est généralement identifié au rayon hydrodynamique du soluté donné par l'équation de Stokes-Einstein :

$$r_{i,\text{Stokes}} = \frac{k_B T}{6\pi\eta D_{i,\infty}} \quad (\text{II-22})$$

Si seuls les effets stérique et électrique (Donnan) sont considérés, les équations de partage (II-23a et 23b), utilisées dans les modèles HET [Palmeri et al., 2002] et DSPM [Bowen et al., 1996] deviennent :

$$\frac{c_i^0}{c_i^0} = \phi_i \exp\left(-\frac{z_i e \Delta \Psi_D^0}{k_B T}\right) \quad (\text{II-23a})$$

$$\frac{c_i^{-\Delta x}}{c_i^{\Delta x}} = \phi_i \exp\left(-\frac{z_i e \Delta \Psi_D^{\Delta x}}{k_B T}\right) \quad (\text{II-23b})$$

b. Effet diélectrique de Born

Un ion, dans le vide ou dans un milieu, possède une énergie libre électrostatique même s'il n'interagit pas avec d'autres ions. Cette énergie, appelée énergie propre dans le vide et énergie de Born dans un milieu, correspond au travail nécessaire pour charger l'ion dans l'environnement considéré [Israelachvili, 1985]. Dans un milieu de constante diélectrique ϵ_r , l'énergie de Born d'ion i est donnée par :

$$W_{i,\text{Born}} = \frac{(z_i e)^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r r_i} \quad (\text{II-24})$$

L'énergie nécessaire ($\Delta W_{i,Born}^{int}$) pour transférer un ion i depuis la solution externe de constante diélectrique (ϵ_b) jusqu'à l'intérieur des pores (ϵ_p) s'écrit donc selon le modèle de Born [Born, 1920] :

$$\Delta W_{i,Born} = \frac{(z_i e)^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(\frac{1}{\epsilon_p} - \frac{1}{\epsilon_b} \right) \quad (II-25)$$

La difficulté réside dans le choix de la définition du rayon de l'ion r_i dans l'expression (II-25). En effet, Latimer et al. ont montré que les valeurs d'enthalpie de solvation calculées à partir du modèle de Born sont supérieures (particulièrement celles des cations) à celles déterminées expérimentalement [Latimer et al., 1939]. L'utilisation des rayons ioniques a été mise en cause pour expliquer les écarts à l'expérience. Rashin et Honig ont suggéré de remplacer le rayon de l'ion par le rayon de la cavité formée par cet ion lorsqu'il est inséré dans le milieu considéré [Rashin et al., 1985]. Le rayon de cavité ($r_{i,cav}$) représente la distance entre le centre de l'ion et le centre des dipôles d'eau les plus proches (c'est-à-dire que là où commence réellement le milieu, le phénomène de saturation diélectrique du milieu est supposé identique en tout point). En analysant les distributions de densité électronique dans des cristaux ioniques, Rashin et Honig conclurent que le rayon de cavité devait être proche du rayon ionique pour les anions et proche du rayon covalent pour les cations. Des mesures d'enthalpie de solvation réalisées sur 31 ions inorganiques ont confirmé leur raisonnement. Un accord optimal (moins de 10% d'écart avec l'expérience) a été obtenu en augmentant le rayon précédent de 7% (les auteurs interprètent ce facteur empirique comme une correction liée au phénomène de saturation non pris en compte dans leur modèle). Le rayon de cavité pour un cation est égal au rayon covalent, plus 7% de ce dernier. L'approche de Rashin et Honig est employée dans le modèle de transport afin de calculer la contribution de l'effet diélectrique de Born à l'excès d'énergie de solvation. L'expression (II-25) peut donc s'écrire :

$$\Delta W_{i,Born}^{int} = \frac{(z_i e)^2}{8\pi\epsilon_0 r_{i,cav}} \left(\frac{1}{\epsilon_p} - \frac{1}{\epsilon_b} \right) \quad (II-26)$$

où $r_{i,cav}$ représente le rayon de cavité de l'ion i .

Le confinement de la solution à l'intérieur des pores et le champ électrique généré par la présence de charges fixes entraînent une réduction de la polarisabilité des molécules de solvant à l'intérieur des pores d'où une diminution de la constante diélectrique ($\epsilon_p < \epsilon_b$). L'effet diélectrique de Born conduit donc à une augmentation de l'exclusion des solutés chargés.

c. Effet diélectrique dû aux forces images

Le phénomène d'exclusion diélectrique résultant des forces images a été étudié en détails par Yaroshchuk [Yaroshchuk, 2000 ; Yaroshchuk, 2001]. Pour expliquer l'origine physique du phénomène, considérons un ion à l'intérieur d'un pore. La solution dans le pore possède une constante diélectrique ϵ_p différente de la constante de la membrane (notée ϵ_m). Si l'ion se trouve à une distance suffisamment proche de la surface du pore, le champ électrique émis par l'ion polarise la surface et l'ion interagit avec les charges de polarisation induites au niveau de la discontinuité diélectrique (l'interaction étant répulsive si $\epsilon_m < \epsilon_p$). Ce phénomène est fréquemment décrit sous l'appellation de forces images car dans le cas d'un ion isolé au voisinage d'une surface plane, l'interaction produite est équivalente à celle qui serait générée par un ion virtuel situé de l'autre côté de l'interface à une distance identique à celle de l'ion réel (le concept de force image n'est donc qu'un outil permettant dans certains cas de simplifier le calcul de l'interaction entre l'ion et les charges de polarisation induites à la surface).

Yaroshchuk a établi des expressions approchées de l'énergie d'interaction résultant des forces images dans des pores chargés de différentes géométries. Ses équations tiennent compte de l'écrantage de l'interaction diélectrique par la charge de surface et par l'atmosphère ionique autour d'un ion donné. L'approche de Yaroshchuk repose sur une modification de l'approximation d'Onsager-Samaras. Onsager et Samaras développèrent la première théorie des forces images en considérant que la longueur d'écrantage de l'interaction diélectrique est indépendante de la distance à la surface et égale à la longueur d'écrantage dans la solution de cœur [Onsager et al., 1934]. Ce dernier point n'est bien entendu pas valable dans le cas des membranes puisqu'il impliquerait un coefficient de partage égal à 1 [Yaroshchuk et al., 1991]. Yaroshchuk modifia l'approximation d'Onsager-Samaras en considérant la longueur d'écrantage constante mais fixée par la concentration moyenne dans la membrane.

L'énergie d'interaction peut alors être écrite comme la somme de deux termes dont l'un est fonction de la longueur d'écrantage mais pas de la distance par rapport à la surface (ce terme représente l'énergie d'interaction pour un ion situé au centre du pore) et dont l'autre dépend de la position radiale mais pas de la longueur d'écrantage. En négligeant le second terme devant le premier, Yaroshchuk obtient des expressions approchées de l'excès d'énergie de solvation dû à l'interaction d'un ion avec les charges de polarisation induites à la surface d'un pore chargé. Dans le cadre du modèle de transport, celles-ci s'écrivent (pour des pores cylindriques) :

$$\Delta W_{i,im}^{int} = \frac{2}{\pi} \frac{r_B}{r_p} \int_0^\infty \frac{K_0(y)K_1(v) - \tilde{\beta} K_0(v)K_1(y)}{I_1(v)K_0(y) - \tilde{\beta} I_0(v)K_1(y)} dy + r_B (\kappa_b - \kappa_p) \quad (II-27)$$

où I_0 , I_1 , K_0 et K_1 sont les fonctions modifiées de Bessel, et y le vecteur d'onde,

$$v = \sqrt{y^2 + (\kappa_p r_p)^2} \quad \text{et} \quad \tilde{\beta} = \frac{y}{v} \left(\frac{\epsilon_p - \epsilon_m}{\epsilon_p + \epsilon_m} \right) \quad (II-28)$$

avec r_B le rayon de Bjerrum et κ_b et κ_p , l'inverse de la longueur de Debye dans la solution libre et dans les pores, respectivement, définis par :

$$r_B = \frac{(z_i e)^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_p k_B T} \quad (II-29)$$

$$\kappa_b = \sqrt{\frac{2I_b Fe}{\epsilon_0\epsilon_b k_B T}} \quad \text{et} \quad \kappa_p = \sqrt{\frac{2I_p Fe}{\epsilon_0\epsilon_p k_B T}} \quad (II-30)$$

où I_b et I_p , ϵ_b et ϵ_p , désignent la force ionique et la constante diélectrique dans la solution externe et la solution dans les pores, respectivement.

Comme le montre les équations (II-26) à (II-29), l'interaction diélectrique (liée aux forces images ou à l'effet de Born) varie avec le carré de la charge d'un ion. Les effets diélectriques auront donc tendance à exclure aussi bien les cations que les anions à l'entrée des pores. Cela représente une différence majeure avec l'exclusion de Donnan pour laquelle un type d'ion est exclu de la membrane (les co-ions) tandis que l'autre (les contre-ions) est attiré à l'intérieur des pores.

d. Coefficients d'activité

Les coefficients d'activité ionique (γ_i) apparaissant dans l'équation (II-15) sont calculés à l'aide de la loi étendue de Debye-Hückel [Robinson et al., 1965] :

$$\log \gamma_i = \frac{-A_2 z_i^2 \sqrt{I_b}}{1 + (A_1 r_i \sqrt{I_b})} \quad \text{et} \quad \log \bar{\gamma}_i = \frac{-A_2 z_i^2 \sqrt{I_p}}{1 + (A_1 r_i \sqrt{I_p})} \quad (\text{II-31})$$

où γ_i : le coefficient d'activité dans la solution libre et $\bar{\gamma}_i$: le coefficient d'activité dans les pores avec,

$$A_1 = \sqrt{\frac{2000 F e}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}} \quad (\text{II-32})$$

$$A_2 = \frac{e^2 A_1}{8 \pi k_B T \epsilon_0 \epsilon_r \ln 10} \quad (\text{II-33})$$

où r_i est le rayon de l'ion i , ϵ_r est la constante diélectrique de la solution considérée (c'est-à-dire ϵ_b pour la solution libre et ϵ_p pour la solution dans les pores).

2. Equation de transport

Aux phénomènes de transfert intervenant aux interfaces membrane-solution, s'ajoutent les phénomènes de transport dans la membrane. Après avoir été exclues par les effets stérique, électrique et diélectriques à l'interface membrane/solution, les espèces sont ensuite soumises à différentes forces (gradients de pression hydrostatique, de concentration et de potentiel électrique) qui vont établir leur flux.

L'équation de Nernst-Planck (ENP), proposé par Schlögl [Schlögl, 1964] est à la base des modèles de transport actuels (ES, DSPM, HET, SEDE et PPTM). Elle décrit le transport d'un soluté en termes de diffusion sous l'action d'une différence de concentration, de migration sous l'action d'un champ électrique (pour un soluté chargé uniquement) et de convection liée au flux volumique. L'équation classique de Nernst-Planck a été modifiée à l'aide de coefficients hydrodynamiques rendant compte de l'effet des parois de pores sur le transport convectif et diffusif [Anderson et al., 1974 ; Deen et al., 1980] et prend alors la forme suivante :

$$j_i = -K_{i,d} D_{i,\infty} \frac{d\bar{c}_i}{dx} - K_{i,d} D_{i,\infty} \frac{z_i F \bar{c}_i}{RT} \frac{d\bar{\Psi}}{dx} + K_{i,c} \bar{c}_i v \quad (\text{II-34})$$

où j_i est le flux molaire de l'ion i , $K_{i,d}$ et $K_{i,c}$ sont des coefficients hydrodynamiques traduisant l'influence des parois de pore sur la diffusion et la convection, respectivement, et v est la vitesse du fluide.

Les coefficients hydrodynamiques dépendent du rapport de taille entre le soluté et le pore (λ_i) mais également de la position radiale à l'intérieur du pore. L'effet de la taille finie des pores sur la diffusion et la convection peut néanmoins être estimé raisonnablement en ne considérant que les valeurs de $K_{i,d}$ et $K_{i,c}$ au centre des pores [Deen, 1987 ; Bowen, 1997]. Plusieurs relations analytiques approchées (pour des particules assimilées à des sphères dures non chargées dans des pores cylindriques) ont été rapportées dans la littérature [Deen, 1987]. Parmi celles-ci, les expressions établies par Bungay et Brenner présentent l'avantage d'avoir un grand domaine de validité ($0 \leq \lambda_i < 1$) [Bungay et al., 1973]. Ces dernières sont calculées grâce aux équations (II-35) à (II-38).

$$K_{i,d} = \frac{6\pi}{K_{i,t}} \quad (\text{II-35})$$

$$K_{i,c} = \frac{(2 - \phi_i) K_{i,s}}{2K_{i,t}} \quad (\text{II-36})$$

et où $K_{i,t}$ et $K_{i,s}$ sont définis par :

$$K_{i,t} = \frac{9}{4} \pi^2 \sqrt{2} (1 - \lambda_i)^{-5/2} \left[1 + \sum_{n=1}^2 a_n (1 - \lambda_i)^n \right] + \sum_{n=0}^4 a_{n+3} \lambda_i^n \quad (\text{II-37})$$

$$K_{i,s} = \frac{9}{4} \pi^2 \sqrt{2} (1 - \lambda_i)^{-5/2} \left[1 + \sum_{n=1}^2 b_n (1 - \lambda_i)^n \right] + \sum_{n=0}^4 b_{n+3} \lambda_i^n \quad (\text{II-38})$$

avec $a_1 = -73/60$, $a_2 = 77,293/50.400$, $a_3 = -22,5083$, $a_4 = -5,6117$, $a_5 = -0,3363$, $a_6 = -1,216$, $a_7 = 1,647$, $b_1 = 7/60$, $b_2 = -2,227/50.400$, $b_3 = 4,0180$, $b_4 = -3,9788$, $b_5 = -1,9215$, $b_6 = 4,392$, $b_7 = 5,006$.

Références	$K_{i,c}$	$K_{i,d}$	Plage de validité
[Anderson et al., 1974]	$(2 - \phi_i) \left(1 - \frac{2}{3} \lambda_i^2 - 0,163 \lambda_i^3 \right)$	$1 - 2,1044 \lambda_i + 2,089 \lambda_i^3 - 0,948 \lambda_i^5$	$0 \leq \lambda_i \leq 0,4$
[Brenner et al., 1977]	$1 + 2 \lambda_i - 4,9 \lambda_i^2$	$\frac{1}{\phi_i} \left(1 - \frac{9}{8} \lambda_i \ln \lambda_i^{-1} - 1,539 \lambda_i \right)$	$\lambda_i \leq 0,1$
[Happel et al., 1983]	$\left(\frac{3 - \phi_i^2}{2} \right) \left(1 - \frac{1}{3} \lambda_i^2 \right)$	$1 - 1,004 \lambda_i + 0,418 \lambda_i^3 - 0,948 \lambda_i^5$	-
[Mavrovouniotis et al., 1987]	-	$\frac{0,984(1 - \lambda_i)^{\frac{9}{2}}}{\phi_i}$	$\lambda_i \geq 0,9$
[Bowen et al., 1994 ; Bowen et al., 1998]	$(2 - \phi_i) \left(1 + 0,054 \lambda_i - 0,988 \lambda_i^2 + 0,441 \lambda_i^3 \right)$	$1 - 2,30 \lambda_i + 1,154 \lambda_i^2 + 0,224 \lambda_i^3$	$0,05 \leq \lambda_i \leq 0,95$

Tableau II-1 : Expressions des coefficients de friction $K_{i,c}$ et $K_{i,d}$ et leur plage de validité.

Les expressions les plus couramment utilisées dans le modèle de transport sont regroupées dans le tableau II-1 [Deen, 1987] en faisant l'hypothèse qu'elles peuvent être appliquées même en présence d'interactions électrostatiques entre le soluté et la paroi. ϕ_i et λ_i sont donnés par les équations (II-20) et (II-21).

3. Modélisation

a. Taux de rejet

Le flux molaire d'un soluté (défini par unité d'aire de pore) en fonction du flux volumique (grandeur mesurable définie par unité d'aire de membrane) peut être exprimé comme suit :

$$j_i = c_i^{\Delta x} v = \frac{J_v c_i^{\Delta x}}{A_k} \quad (\text{II-39})$$

où A_k représente la porosité de la membrane.

L'introduction de l'équation (II-39) dans l'équation de transport de Nernst-Planck (II-34) conduit à l'expression du gradient de concentration d'un ion i :

$$\frac{d\bar{c}_i}{dx} = \frac{J_v}{K_{i,d} D_{i,\infty} A_k} (K_{i,c} \bar{c}_i - c_i^{\Delta x}) - \frac{z_i F \bar{c}_i}{RT} \frac{d\bar{\Psi}}{dx} \quad (\text{II-40})$$

En dérivant l'expression de l'électroneutralité dans les pores, la relation (II-16b) devient :

$$\sum_i z_i \frac{d\bar{c}_i}{dx} = -\frac{dX}{dx} \quad (\text{II-41})$$

Comme la densité de charge volumique dans les pores (X) est considérée constante, sa dérivée s'annule. Ainsi, l'expression (II-41) se simplifie comme suit :

$$\sum_i z_i \frac{d\bar{c}_i}{dx} = 0 \quad (\text{II-42})$$

En introduisant l'équation (II-40) dans l'équation (II-42) et en considérant que le gradient de potentiel électrique est identique pour chaque ion i , son expression à travers les pores est déduite :

$$\frac{d\bar{\Psi}}{dx} = \frac{\sum_i \frac{z_i J_v}{K_{i,d} D_{i,\infty} A_k} (K_{i,c} \bar{c}_i - c_i^{\Delta x})}{\frac{F}{RT} \sum_i \bar{c}_i z_i^2} \quad (\text{II-43})$$

Le gradient de potentiel électrique se crée naturellement dans le cas de solutés chargés pour pouvoir maintenir une densité de courant nulle à l'intérieur des pores (à l'état stationnaire), ce qui se traduit par :

$$F \sum_i z_i j_i = 0 \quad (\text{II-44})$$

Dans le cas d'espèces chargées, le transfert des contre-ions est favorisé vis-à-vis des co-ions puisqu'ils sont de charges opposées à la membrane. Ainsi, les co-ions sont en minorité dans les pores et un champ électrique se crée pour favoriser leur déplacement de manière à ce que les deux espèces soient dans des proportions stœchiométriques dans le compartiment perméat.

Dans le cas d'un soluté neutre, l'exclusion aux interfaces ne dépend plus que de l'effet stériques et l'équation de partage (relation II-16) devient :

$$\frac{c_i^{-\text{int}}}{c_i^{\text{int}}} = \phi_i^{\text{int}} \quad (\text{II-45})$$

Le soluté n'étant pas chargé, le terme exprimant le transport par électromigration disparaît dans l'équation de Nernst-Planck étendue et celle-ci peut être résolue analytiquement. L'intégration de l'équation (II-34) sur toute l'épaisseur de la couche active conduit à l'expression suivante du taux de rejet (en considérant les équations (II-39) et (II-45)) :

$$R_{\text{int}} = 1 - \frac{\phi_i K_{i,c}}{1 - [(1 - \phi_i K_{i,c}) (\exp(-Pe))]} \quad (\text{II-46})$$

Avec le nombre de Peclet dans les pores défini par :

$$Pe = \frac{K_{i,c} J_v \Delta x}{K_{i,d} D_{i,\infty} A_k} \quad (\text{II-47})$$

Le taux de rejet d'un soluté neutre ne dépend donc que des paramètres structuraux de la couche active (r_p et $\Delta x/A_k$). D'après les équations (II-46) et (II-47), il apparaît clairement qu'à flux infini :

$$\lim_{J_v \rightarrow \infty} R_{\text{int}} = R_{\text{int}} = 1 - \phi_i K_{i,c} \quad (\text{II-48})$$

L'équation (II-48) montre que le taux de rejet limite d'un soluté neutre dépend uniquement du rapport entre le rayon de Stokes du soluté et le rayon de pore (r_p).

b. Potentiel de membrane

Le potentiel de membrane peut être considéré comme la somme de deux contributions : d'une part le potentiel de diffusion au sein de la membrane et d'autre part les potentiels de Donnan aux interfaces (relation II-(49)).

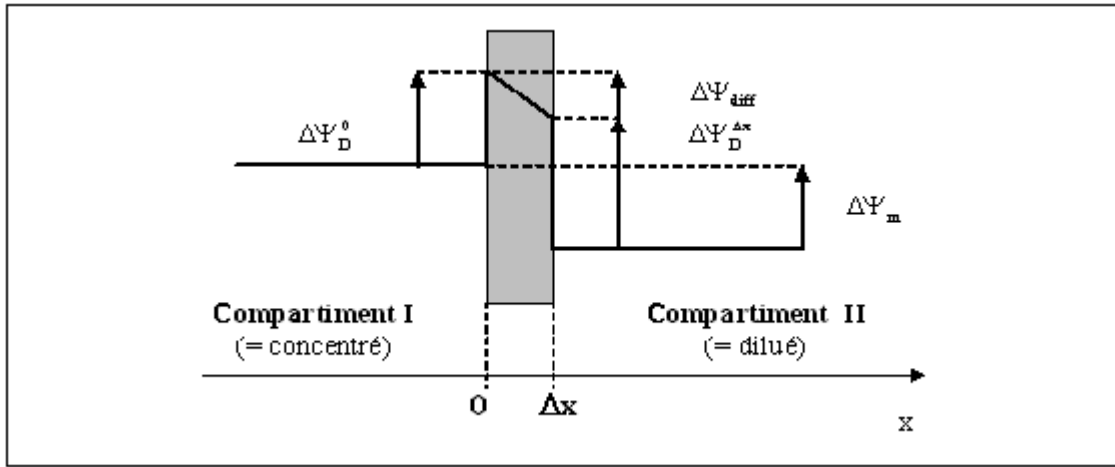


Figure II-8: Schéma qui représente les différentes contributions du potentiel de membrane.

$$\Delta\Psi_m = (\Delta\Psi_D^{\Delta x} - \Delta\Psi_D^0) + \Delta\Psi_{\text{diff}} \quad (\text{II-49})$$

L'expression du potentiel de Donnan peut être réécrite à partir des relations (II-13) et (II-15) :

$$\Delta\Psi_D^{\text{int}} = \Psi^{\text{int}} - \bar{\Psi}^{\text{int}} = \frac{k_B T}{z_i e} \ln \left(\frac{\kappa_i^{\text{int}} c_i^{\text{int}}}{\bar{\kappa}_i^{\text{int}} \bar{c}_i^{\text{int}}} \right) \quad (\text{II-50})$$

avec

$$\kappa_i^{\text{int}} = \phi_i^{\text{int}} \frac{\gamma_i^{\text{int}}}{\gamma_i} \exp(\Delta W_{i,\text{Born}}^{\text{int}}) \exp(\Delta W_{i,\text{im}}^{\text{int}}) \quad (\text{II-51})$$

En considérant $c_i^0 = 2c_i^{\Delta x}$ dans l'équation (II-50), la différence des potentiels de Donnan devient :

$$\Delta\Psi_D^{\Delta x} - \Delta\Psi_D^0 = \frac{k_B T}{z_i e} \ln \left(\frac{\kappa_i^{\Delta x} \bar{c}_i^0}{2c_i^{\Delta x} \kappa_i^0} \right) \quad (\text{II-52})$$

où \bar{c}_i^0 représente la concentration juste après l'entrée du pore ($x = 0$) et $c_i^{\Delta x}$ la concentration juste avant la sortie du pore ($x = \Delta x$).

L'expression du potentiel de diffusion est la suivante :

$$\Delta\Psi_{\text{diff}} = -\frac{k_B T}{e} \left(\frac{\sum_i K_{i,d} D_{i,\infty} z_i (\bar{c}_i^{\Delta x} - \bar{c}_i^0)}{\sum_i K_{i,d} D_{i,\infty} z_i^2 (\bar{c}_i^{\Delta x} - \bar{c}_i^0)} \right) \ln \left(\frac{\sum_i K_{i,d} D_{i,\infty} z_i^2 \bar{c}_i^0}{\sum_i K_{i,d} D_{i,\infty} z_i^2 \bar{c}_i^{\Delta x}} \right) \quad (\text{II-53})$$

En introduisant les équations (II-52) et (II-53) dans l'équation (II-50), l'expression suivante est obtenue pour le potentiel de membrane :

$$\Delta\Psi_m = \frac{k_B T}{z_i e} \ln \left(\frac{\kappa_i^{\Delta x} \bar{c}_i^0}{2c_i^{\Delta x} \kappa_i^0} \right) - \frac{k_B T}{e} \left(\frac{\sum_i K_{i,d} D_{i,\infty} z_i (\bar{c}_i^{\Delta x} - \bar{c}_i^0)}{\sum_i K_{i,d} D_{i,\infty} z_i^2 (\bar{c}_i^{\Delta x} - \bar{c}_i^0)} \right) \ln \left(\frac{\sum_i K_{i,d} D_{i,\infty} z_i^2 \bar{c}_i^0}{\sum_i K_{i,d} D_{i,\infty} z_i^2 \bar{c}_i^{\Delta x}} \right) \quad (\text{II-54})$$

Lanteri Y. a montré que le potentiel de membrane mesuré pour des concentrations élevées [Lanteri, 2009] :

- ne dépend que du facteur de friction $K_{i,d}$ et donc du rapport du rayon de Stokes de l'ion sur le rayon de pore de la membrane pour les sels simples ;
- ne dépend que du rayon de pore (r_p) et de la constante diélectrique à l'intérieur des pores (ϵ_p) pour les mélanges ternaires.

Chapitre III - Matériel et Méthodes

- I. Membranes
- II. Solutions
 - A. Solutés neutres
 - B. Solutés chargés
- III. Méthodes d'analyses
 - A. Demande chimique en oxygène
 - B. Conductimétrie
 - C. Chromatographie ionique
- IV. Conditions opératoires
 - A. Lavage et conditionnement des membranes
 - B. Taux de rejet
 - C. Potentiel de membrane
 - D. Potentiel d'écoulement
- V. Méthode de calcul du taux de rejet réel
 - A. Relation de corrélation
 - B. Méthode de variation de la vitesse

I. Membranes

Deux membranes organiques planes de NF, commercialisées par la société Osmonics, ont été utilisées lors de ces études : Desal GH et Desal DK. Ces membranes composites asymétriques sont constituées d'une couche support en polyester et d'une couche active en polyamide (figure III-1). Elles ont été choisies car elles permettent d'obtenir une bonne sélectivité entre les ions et les molécules neutres de faible poids moléculaire. Les caractéristiques de ces deux membranes sont regroupées dans le Tableau III-1.

Membrane	Desal DK	Desal GH	Données
Seuil de coupure ¹ (Da)	150 – 300 (molécules neutres)	1000 (PEG)	Fournisseur
Perméabilité à l'eau L_p (L/h m ² bar)	5,4 8,3	3,3 2,1	Fournisseur Flux à l'eau
Rayon de pore r_p (nm)	$0,43 \pm 0,01$	$0,88 \pm 0,02$	Rétention de solutés neutres
Epaisseur/porosité $\Delta x/A_k$ (μm)	$1,2 \pm 0,1$	$4,0 \pm 0,8$	
Taux de rejet	R = 98 % - [MgSO ₄] = 2 g/L et ΔP = 6,9 bar		Fournisseur
Gamme de pH à 25°C	2 – 11		Fournisseur

Tableau III-1 : Données caractéristiques pour les membranes Desal DK et Desal GH.

¹ Correspond à la masse molaire de la plus petite molécule arrêtée à 90 % (ou plus selon le fournisseur) par la membrane (souvent exprimé en Dalton (Da) : 1 Da = 1 g/mol).

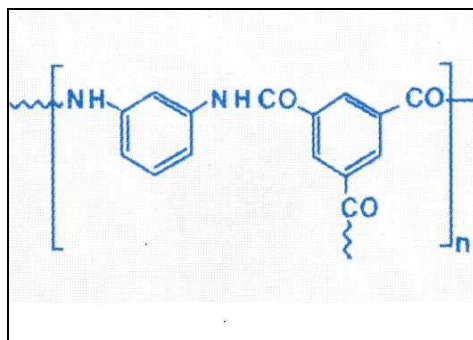


Figure III-1 : Polymère de la couche active des membranes organiques de NF Desal DK et Desal GH [Les cahiers du CFM, 2000].

Les solutions de solutés neutres sont filtrées à différents flux volumiques de perméat afin de déterminer le rayon de pore (r_p) et le rapport épaisseur/porosité ($\Delta x/A_k$) de la membrane (exemple figure III-2). Les taux de rejet intrinsèque (R_{int}) et le rapport épaisseur/porosité sont calculés à partir des relations (II-48) et (II-46), respectivement. Les caractéristiques structurales obtenues pour les deux membranes sont regroupées dans le tableau III-1. Les membranes ont été au préalable conditionnées par des lavages acide et basique.

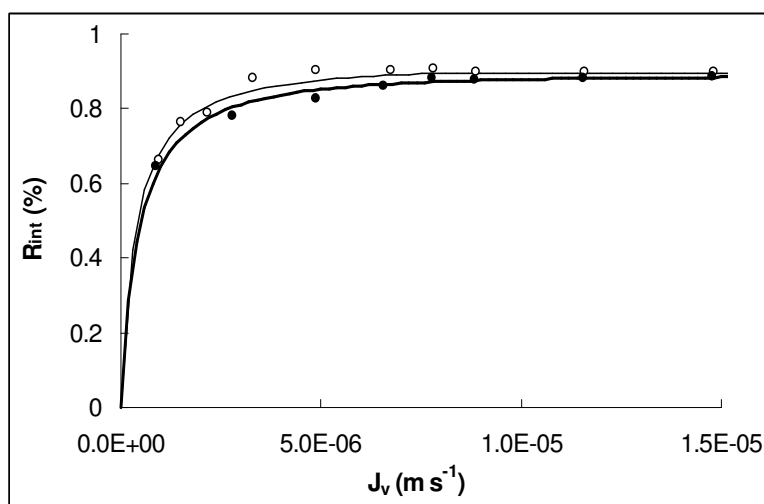


Figure III-2 : Taux de rejet intrinsèque du PEG 600 en fonction du flux volumique de perméat pour deux expériences (Desal GH). Concentration du PEG : 2 g/L ; Symboles : données expérimentales; Lignes : taux de rejet intrinsèque calculé à partir de la relation (II-48).

II. Solutions

A. Solutés neutres

Des solutions de poly(éthylène glycol) (qualité « analytique », Fluka) de masse molaire 600 g/mol et de glucose (qualité « analytique », Fisher Scientific) à une concentration de 2 g/L ont été utilisées.

B. Solutés chargés

1. Sels seuls

Des solutions de KCl, LiCl, MgCl₂ et K₂SO₄ ont été considérées. Les concentrations ont été fixées à 0,1, 0,5 et 1 mol/L pour les solutions de KCl, LiCl et à 0,05, 0,25 et 0,5 mol/L pour les solutions de MgCl₂ et K₂SO₄ afin de conserver la concentration en Cl⁻ ou K⁺ constante.

Pour les mesures de potentiel de membrane, des solutions de NaCl et CaCl₂ ont été préparées pour des concentrations en Cl⁻ qui varient de 8.10⁻⁴ à 4.10⁻¹ mol/L dans le compartiment concentré (C_I).

2. Mélanges ioniques

Des mélanges ioniques contenant NaCl et CaCl₂ ont été préparés pour différentes proportions de cation divalent (% Ca²⁺, relation (III-1)) en conservant une concentration en Cl⁻ constante.

$$\%Ca^{2+} = \frac{[Ca^{+}]}{[Ca^{2+}] + [Na^{+}]} \quad \text{ou} \quad \alpha = \frac{[Na^{+}]}{[Ca^{2+}]} \quad (\text{III-1})$$

Les mesures de potentiel de membrane ont été réalisées pour une plage de concentrations en Cl⁻ du compartiment concentré (C_I) de 8.10⁻⁴ à 4.10⁻¹ mol/L. Les résultats montrent qu'à partir d'une concentration de 0,1 mol/L, le potentiel de membrane atteint un plateau. Cette valeur plateau a été exploitée pour calculer la constante diélectrique dans les pores (ε_p) pour chaque mélange considéré. Afin de se placer dans les mêmes conditions, la concentration en Cl⁻ a été fixée à 0,1 mol/L pour les mesures de taux de rejet.

Toutes les données (masse molaire, coefficient de diffusion à dilution infinie, rayon de Stokes et rayon de cavité) concernant les différents solutés utilisés dans cette étude sont regroupées dans le tableau III-2.

Nom et abréviation			Formule développée	Masse molaire (g/mol)	Coefficient de diffusion $D_{i,\infty}$ (10 ⁻⁹ m²/s)	Rayon de Stokes r_s (nm)	Rayon de cavité $r_{i,cav}$ (nm)
Espèces neutres	Glucose	Glu		180,16	0,69	0,355	-
	Polyéthylène-glycol	PEG		600	0,395	0,610	-
Espèces chargées	Chlorure	Cl ⁻	-	35,5	2,03	0,121	0,194
	Sulfate	SO ₄ ²⁻	-	96,1	1,06	0,231	0,233
	Potassium	K ⁺	-	39,0	1,96	0,125	0,217
	Sodium	Na ⁺	-	23,0	1,33	0,184	0,165
	Lithium	Li ⁺	-	6,94	1,03	0,238	0,132
	Magnésium	Mg ²⁺	-	24,3	0,704	0,348	0,146
	Calcium	Ca ²⁺	-	40,1	0,790	0,310	0,186

Tableau III-2 : Données relatives aux solutés neutres et chargés utilisés dans ce travail.

Toutes les solutions ont été préparées à partir d'eau déminéralisée de qualité milli-Q (conductivité $\leq 1 \mu\text{S}/\text{cm}$) produite au laboratoire.

III. Méthodes d'analyses

Les différentes méthodes utilisées pour accéder aux concentrations des espèces dans le perméat ou dans le rétentat sont :

- la demande chimique en oxygène (DCO) pour le dosage des PEG et du glucose ;
- la conductimétrie pour le dosage des sels dans les solutions électrolytiques simples : KCl, NaCl, LiCl, CaCl₂, MgCl₂ et K₂SO₄ ;
- la chromatographie ionique pour le dosage des ions en mélange : Ca²⁺ et Na⁺.

A. Demande Chimique en Oxygène

La concentration des solutions en PEG est déterminée en mesurant la Demande Chimique en Oxygène (DCO). La DCO représente la quantité de dioxygène nécessaire pour oxyder la matière présente dans l'eau qu'elle soit organique ou minérale [Rodier et al., 1996]. Dans des conditions opératoires bien définies, cette matière est en fait oxydée par un excès de dichromate de potassium, en milieu acide sulfurique et en présence d'un catalyseur (sulfate d'argent). L'addition de sulfate de mercure est indispensable en présence d'halogènes afin de les précipiter.

L'appareil utilisé pour la mesure de la DCO est un thermo-réacteur « BIOBLOK » de type ECO 6 (composé de 8 tubes) permettant l'oxydation.

Les solutions à doser sont préparées à partir de 2 mL d'échantillon et de 3,3 mL d'une solution fournie par le fabricant contenant de l'acide sulfurique, du sulfate d'argent et du dichromate de potassium. Elles sont ensuite placées dans le thermo-réacteur à une température de 150°C pendant 120 minutes.

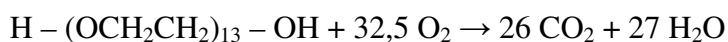
Une fois l'oxydation terminée, les solutions sont refroidies à température ambiante et placées dans le photomètre afin de déterminer la concentration en dioxygène. Un blanc est effectué au préalable avec de l'eau distillée. La concentration du soluté neutre en mol/L, notée [PEG], correspond à la concentration en dioxygène [O₂] mesurée avec le photomètre en mg/L. Il faut établir la relation qui lie ces deux concentrations.

La masse molaire du PEG 600 étant de 600 g/mol, une masse de 600 g correspond à 1 mol de composé. Le nombre de motifs n noté, est calculé à partir de la formule semi-développée du PEG :



En effet, la masse molaire de 600 g/mol est égale à $18 + 44n$ (terme entre parenthèses). La valeur de n est donc égale à 13.

Lors de l'oxydation du PEG, le photomètre mesure la quantité de dioxygène nécessaire pour consommer tout le PEG contenu dans l'échantillon. La réaction d'oxydation est donnée par la relation suivante :



A l'équivalence, l'équation de la réaction d'oxydation du poly(éthylène glycol) implique :

$$n_{\text{O}_2} = 32,5 n_{\text{PEG}}$$

d'où

$$[\text{O}_2]V_{\text{O}_2} = 32,5V_{\text{PEG}}[\text{PEG}]$$

Le volume de poly(éthylène glycol) correspond au volume de l'échantillon à analyser soit 2 mL.

La relation qui relie la concentration mesurée avec le photomètre de dioxygène à la concentration en oxydant est donnée par :

$$\text{DCO} = \frac{V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} 8 \times 1000}{V_{\text{échantillon}}}$$

En effet, la quantité de dioxygène correspond à la quantité de dichromate nécessaire pour oxyder le PEG.

Le nombre d'équivalent d'oxydant consommé (eq_{oxcons}) est égal au nombre d'équivalent de réducteur ajouté (eq_{redaj}).

$$eq_{oxcons} = \frac{DCOV_{\text{échantillon}}}{8 \times 1000}$$

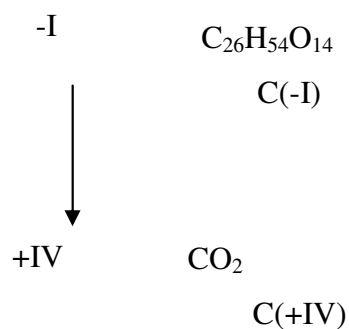
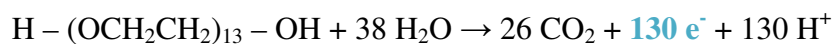
mL/g L
 \swarrow \swarrow
 eq

Pour avoir la concentration en équivalent par L,

$$eq_{oxcons} = \frac{DCOV_{\text{échantillon}} 1000}{8 \times 1000 \times 2}$$

eq/L

La réaction d'oxydation du PEG est la suivante :



$$eq_{oxcons} = \frac{DCOV_{\text{échantillon}} 1000}{8 \times 1000 \times 2 \times 130}$$

mol/L

Donc l'expression qui relie la DCO à la concentration en poly(éthylène glycol) (en g/L), en considérant 2 mL d'échantillon, est :

$$\underset{\substack{\uparrow \\ \text{g/L}}}{[\text{PEG}]} = eq_{\text{oxcons}} = \frac{\text{DCO} \times 2.10^{-3} \times 1000 \times 600}{8 \times 1000 \times 2 \times 130}$$

B. Conductimétrie

La concentration des solutions salines a été déterminée par conductimétrie (conductimètre CDM 210 Meterlab®) à l'aide de courbes d'étalonnages. Celles-ci ont été obtenues pour les différents sels considérés : KCl, NaCl, LiCl, CaCl₂, MgCl₂ et K₂SO₄ (figure III-2). La température est un paramètre important dans les mesures de conductivité. Les électrodes de mesures sont très sensibles à ce paramètre, c'est pour cela que toutes les mesures ont été menées à une température égale à la température de mesure des taux de rejet et des potentiels de membrane.

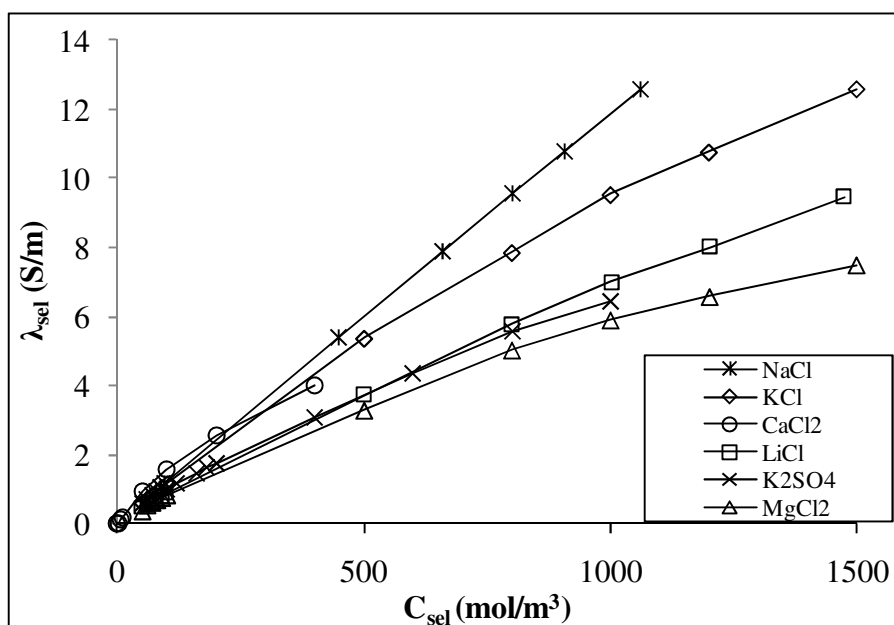


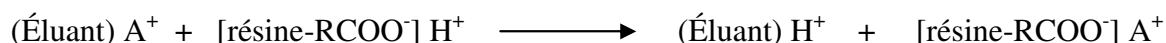
Figure III-2 : Courbes d'étalonnages du conductimètre pour les différents sels seuls en solution (T=20°C pour KCl, LiCl, MgCl₂ et K₂SO₄ ; T=25°C pour NaCl et CaCl₂).

C. Chromatographie ionique

Les ions sodium et calcium contenus dans les solutions de mélanges de NaCl/CaCl₂ ont été dosés par chromatographie ionique au Laboratoire de Chimie des Eaux (LCE) de Besançon.

La chromatographie ionique est une chromatographie d'adsorption en phase liquide. La séparation des constituants du mélange a lieu entre deux phases non miscibles : une phase stationnaire ioniquement chargée (résine) qui tend à retenir les constituants et une phase mobile qui tend à les entraîner. L'échantillon à analyser est entraîné par la phase mobile à travers la colonne contenant la résine. Celle-ci est chargée soit positivement (pour séparer des anions) soit négativement (pour séparer des cations). La séparation des ions présents dans l'échantillon résulte de leur interaction avec les sites ioniques de la phase stationnaire.

L'appareil utilisé est une chromatographie METROHM CI 883. Pour séparer les cations A⁺ (Na⁺ ou Ca²⁺), la phase stationnaire est une colonne cationique (Metrosep C 4-150/4.0, composé d'un polymère greffé avec des groupes carboxyles – diamètre des particules 5 µm) et la phase mobile (éluant) est constituée d'une solution aqueuse d'acide nitrique (1,7 mmol/L) et d'acide dipicolinique (0,7 mmol/L). Dans ces conditions, A⁺ présent dans l'éluant, donne lieu à l'équilibre :



L'analyse chromatographique permet d'obtenir un chromatogramme représentant le signal du détecteur en fonction du temps d'élution (figure III-3). En présence de plusieurs cations, le chromatogramme est formé d'autant de pics qu'il y a de composés séparés par la colonne. Chaque constituant du mélange a un temps de rétention caractéristique (temps écoulé entre le moment de l'injection et celui déterminé au maximum du pic lui correspondant sur le chromatogramme). La concentration du cation est calculée à partir de l'aire du pic d'élution, l'étalonnage de l'appareil ayant été effectué au préalable avec des solutions de concentrations connues des cations à doser.

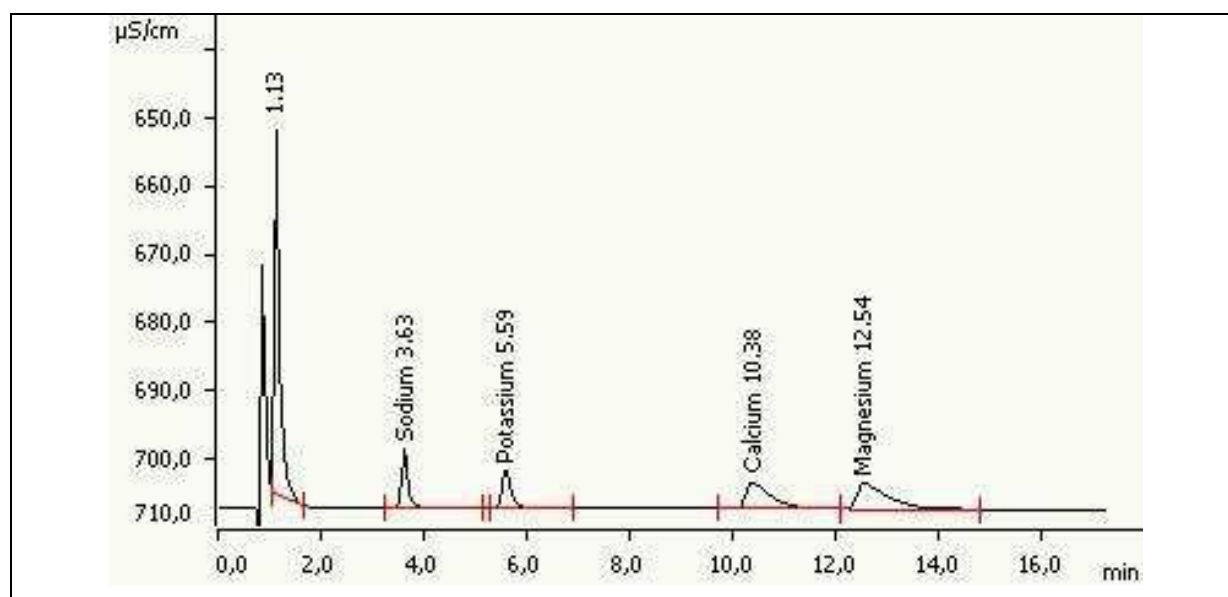


Figure III-3 : Exemple de chromatogramme pour 4 cations (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+}).

IV. Conditions opératoires

A. Lavage et conditionnement des membranes

Avant utilisation des membranes, une séquence complète de nettoyage est effectuée. Il s'agit d'un lavage acide à pH = 3,0 pendant 30 minutes et d'un lavage basique à pH = 10,0 pendant 30 minutes, chacun étant suivi d'un rinçage à l'eau déminéralisée jusqu'à obtenir la conductivité de cette eau. Le flux à l'eau pure (J_w) est calculé pour différentes pressions transmembranaires (ΔP) afin de déterminer la perméabilité à l'eau de la membrane (équation I-3). Cette perméabilité caractérise l'état de la membrane "neuve". Pour s'assurer que la membrane n'évolue pas au cours du temps (vieillessement, colmatage...), une mesure de la perméabilité à l'eau est systématiquement effectuée avant chaque nouvel essai (changement de solution). Une tolérance de $\pm 15\%$ [Bouchoux et al., 2005] est admise pour la valeur de la perméabilité à l'eau de la membrane. Dans le cas où cette valeur de tolérance est dépassée, la membrane est alors changée et une séquence complète de nettoyage est de nouveau effectuée. Le suivi de la perméabilité à l'eau pure (L_p) pour la membrane Desal GH est représenté sur la figure III-4.

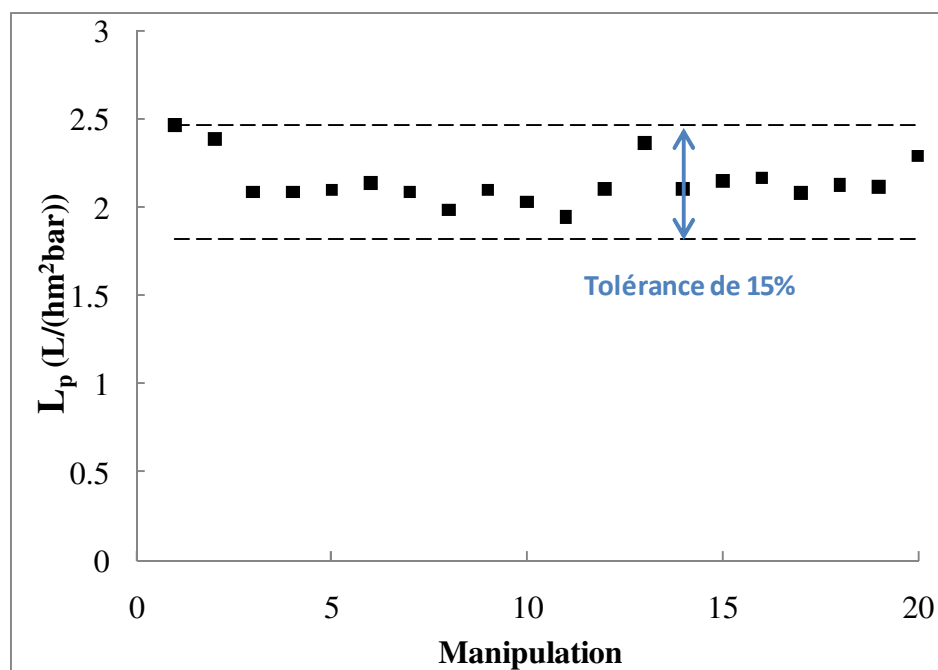


Figure III-4 : Perméabilité à l'eau L_p en fonction des différentes manipulations effectuées au cours de l'étude réalisée avec la membrane Desal GH.

B. Taux de rejet

1. Pilotes de filtration tangentielle

La cellule de filtration utilisée est une cellule Sepa CF II conçue par la société GE Osmonics. Cette cellule permet de reproduire, sur des surfaces membranaires faibles (surface utile de 140 cm²), les conditions d'écoulement propres aux modules de filtration spiralés communément utilisés dans l'industrie. Lors de la filtration, la cellule est placée entre les deux plaques d'un support "presse" actionnées par une pompe hydraulique. Le support "presse" permet d'assurer l'étanchéité de la cellule. Une membrane rectangulaire est positionnée dans la cellule à l'aide de quatre ergots. Deux espaceurs sont placés de part et d'autre de la membrane pour améliorer les conditions d'écoulement du côté rétentat et permettre une collecte uniforme du côté perméat. Un réservoir de 10 litres contenant la solution à filtrer est relié à une pompe haute pression, laquelle permet d'alimenter la cellule. Le débit d'alimentation varie de 0 à 2 m/s. La pression transmembranaire, variant de 3 à 25 bars, est ajustée à l'aide d'une vanne à pointeau située en sortie de cellule.

Deux groupes motopompes hautes pressions Wanner (D/G03 Series, Montlouis-sur-Loire) ont été utilisés. Ces derniers permettent de travailler avec des vitesses tangentielles variant de 0 à 0,2 m/s et de 0 à 2 m/s, respectivement. Pour pouvoir mettre en œuvre la Méthode de Variation de la Vitesse (VVM), l'amplitude des vitesses tangentielles doit être suffisamment importante.

Afin de travailler à une concentration d'alimentation constante, perméat et rétentat sont tous les deux recyclés dans le réservoir double enveloppe (Ramonville Productique, Ramonville St Agne). Le réservoir est couplé à un cryostat à circulation (Julabo, Allemagne) afin de garder une température constante durant l'expérience.

La pression transmembranaire est ajustée à l'aide d'une vanne à pointeau située en sortie de cellule. Deux capteurs de pression P_1 et P_2 , indiquent les pressions d'entrée et de sortie. La pression transmembranaire ΔP est calculée par :

$$\Delta P = \frac{P_1 + P_2}{2} \quad (\text{III-4})$$

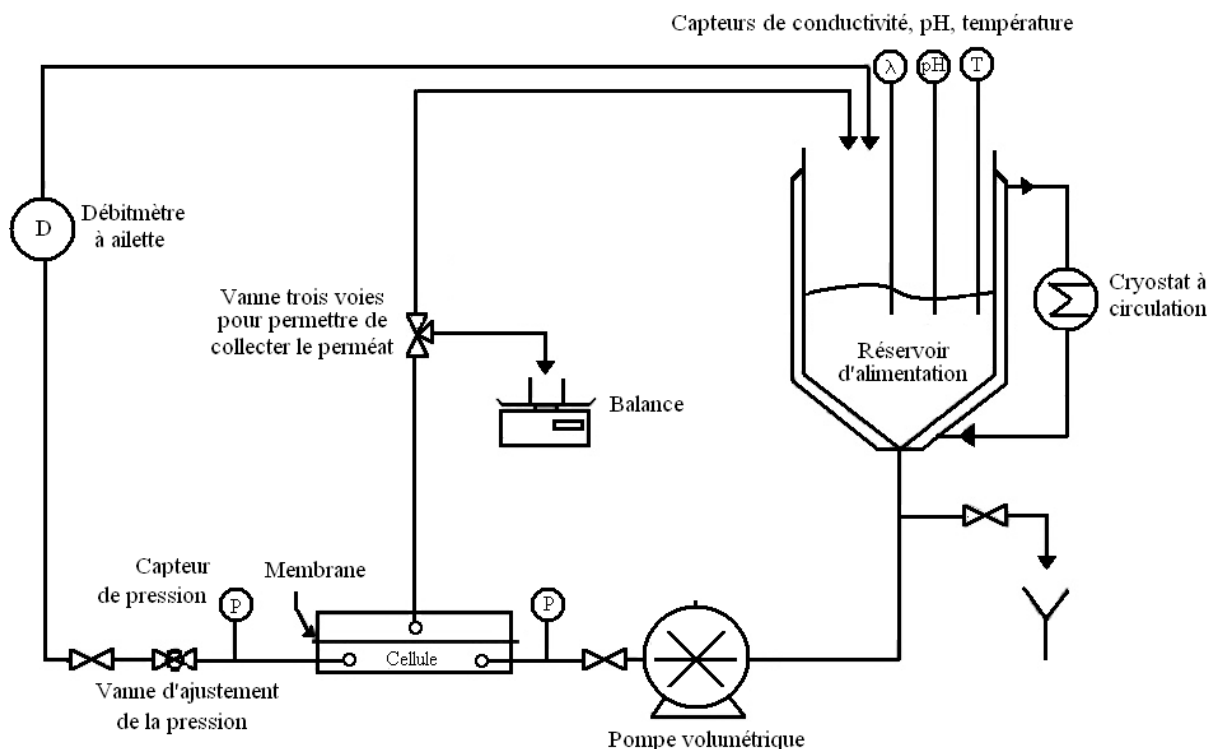


Figure III-5 : Pilote de filtration tangentielle.

Une vanne trois voies équipe la ligne perméat pour pouvoir effectuer des prises d'échantillon et/ou obtenir le débit de perméation par empotage. Ces prises d'échantillon ont été effectuées en tenant compte du volume mort du circuit perméat. Ce dernier a été estimé à 20 mL par suivi de conductivité du perméat lors de la filtration d'une solution saline. Le temps d'attente correspondant au renouvellement de la solution du compartiment perméat est déterminé de façon à perméater trois fois le volume mort du circuit perméat.

Un débitmètre à ailette (Kobold, France) est disposé en sortie de cellule sur la ligne rétentat. Il est ainsi possible de travailler à vitesse tangentielle constante à la membrane (notamment pour contrôler le phénomène de polarisation de concentration). La vitesse tangentielle à la membrane V_t dépend du débit de rétentat Q_r , de la géométrie de la cellule mais aussi du type d'espaceur utilisé. Schock et Miquel [Schock-Miquel, 1987] relient V_t à Q_r par la relation suivante :

$$V_t = \frac{Q_r}{l_c h_c A_{k,SP}} \quad (\text{III-5})$$

avec l_c la largeur du canal (= 9,5 cm), h_c la hauteur du canal (= 1,2 mm) et $A_{k,SP}$ la porosité de l'espaceur.

Les mêmes auteurs proposent des corrélations permettant de calculer la porosité d'espaceurs types en fonction de leur géométrie. Dans le cas des espaceurs utilisés dans notre étude, ces corrélations sont les suivantes :

$$A_{k,SP} = 1 - \frac{V_{SP}}{V_{Tot}} \quad (III-6)$$

avec :

$$V_{SP} = \frac{1}{2} \pi d_f^2 l_m \quad (III-7)$$

où d_f est le diamètre d'un filament de l'espaceur (= 0,6 mm) et l_m la longueur de chaque maille ($l_m = 1,5$ mm).

$$V_{Tot} = l_m^2 h_{SP} \quad (III-8)$$

où h_{SP} (= 0,9 mm) est l'épaisseur de l'espaceur.

La porosité des espaceurs utilisés dans notre étude est d'environ 0,58 (espaceurs GE Osmonics). La relation entre débit de rétentat et vitesse tangentielle qui en découle est la suivante :

$$V_t = 4,20.10^{-3} Q_r \quad (L/h) \quad (III-9)$$

Le nombre de Reynolds caractérisant l'écoulement de la cellule a pu ainsi être calculé :

$$Re = \frac{\rho V_t d_h}{\eta} \quad (III-10)$$

où d_h est le diamètre hydraulique équivalent, lui même calculé à partir des propriétés de l'espaceur :

$$d_h = \frac{A_{k,SP}}{\frac{1}{2h_{SP}} + \frac{1 - A_{k,SP}}{d_f}} \quad (III-11)$$

Toutes les études ont été réalisées avec le même module de filtration, le même espaceur et donc avec les mêmes paramètres géométriques.

La vitesse tangentielle est fixée à 0,2 m/s lorsqu'une seule vitesse de travail est considérée (publication 1). Le nombre de Schmidt et le nombre de Reynolds calculés avec la masse volumique et la viscosité dynamique à 20°C sont de 2200 et 150, respectivement.

Pour les autres publications, les conditions hydrodynamiques de l'étude mettant en œuvre la VVM sont regroupées dans le tableau III-3. Les nombres de Reynolds sont calculés à partir de la masse volumique et de la viscosité de l'eau à 25 °C.

Débit de rétentat Q_r (L/h)	Vitesse tangentielle V_t (m/s)	Nombre de Reynolds Re
167	0,7	360
240	1	550
450	1,9	970

Tableau III-3 : Vitesses tangentielles fixées pour la VVM et nombres de Reynolds à différents débits de perméat.

2. Protocole

Une fois la membrane organique conditionnée, les solutions sont filtrées à travers la membrane à différents flux volumiques de perméat. Chaque expérience de rétention consiste à déterminer le taux de rejet des solutés neutres ou chargés à différents flux volumiques de perméat J_v (m/s). Environ 20 mL de perméat sont prélevés en sortie de cellule pour chacune des pressions transmembranaires appliquées variant de 3 à 25 bars. La masse exacte recueillie, m (kg), permet de calculer J_v :

$$J_v = \frac{m}{\Delta t p S_m} \quad (\text{III-12})$$

où Δt est le temps de prélèvement (en secondes) et S_m la surface de la membrane ($S_m = 140 \text{ cm}^2$). La masse volumique des solutions est considérée égale à celle de l'eau pure ($\rho = 1\,000$

kg/m³). Des échantillons de rétentat sont également prélevés afin de s'assurer que la concentration dans la solution d'alimentation reste constante.

C. Potentiel de membrane

1. Dispositif expérimental

Des électrodes au chlorure d'argent (Ag/AgCl) sont utilisées pour effectuer les mesures afin d'accéder ensuite au potentiel de membrane. Ces électrodes présentent un faible potentiel d'asymétrie et une bonne stabilité dans le temps.

Le système électrochimique suivant est considéré :

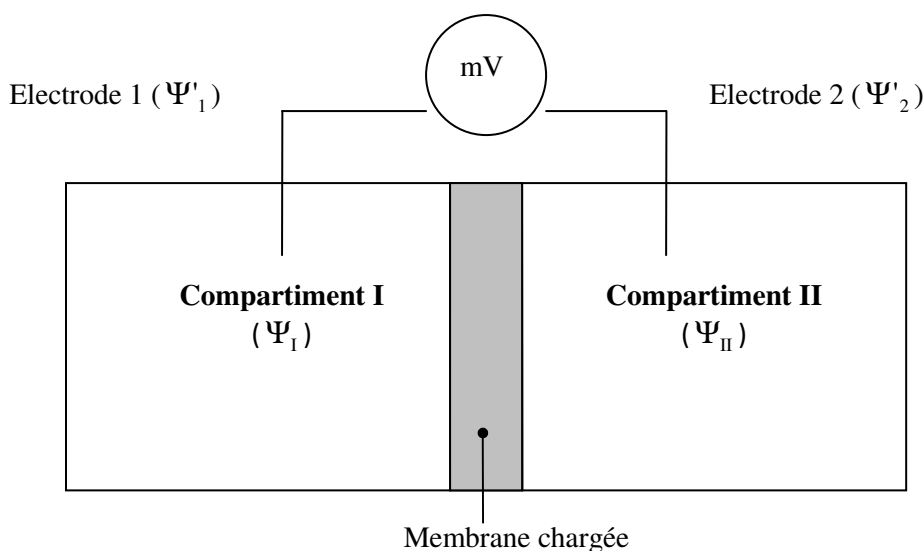


Figure III-7 : Principe de mesure du potentiel de membrane.

Une membrane sépare deux solutions électrolytiques I et II de même pression mais de concentrations différentes ($C_I > C_{II}$).

La différence de potentiel mesurée aux bornes de la cellule (appelée potentiel de cellule et noté ($\Delta\Psi_{\text{cell}}$)) peut être décomposée de la manière suivante [Fievet et al., 2002]:

$$\Delta\Psi_{\text{cell}} = (\Psi'_I - \Psi_I) + (\Psi_{II} - \Psi'_{II}) + (\Psi_I - \Psi_{II}) \quad (\text{III-13})$$

- Ψ'_1 et Ψ'_2 : potentiels internes des électrodes 1 et 2
- Ψ_I et Ψ_{II} : potentiels internes des solutions I et II

Le terme $(\Psi'_1 - \Psi_I) + (\Psi_{II} - \Psi'_2)$ de l'équation (III-13) représente la différence de potentiel due aux concentrations différentes de part et d'autre de la membrane, notée potentiel de concentration ($\Delta\Psi_c$). Son expression, pour des solutions diluées et des électrodes Ag/AgCl, est donnée par :

$$\Delta\Psi_c = \frac{-RT}{F} \ln \left[\frac{(a_{Cl^-})_I}{(a_{Cl^-})_{II}} \right] \quad \text{ou} \quad \Delta\Psi_c = \frac{-RT}{F} \ln \left[\frac{\gamma_I C_I}{\gamma_{II} C_{II}} \right] \quad (\text{III-14})$$

Le potentiel de membrane ($\Delta\Psi_m$) est défini comme la différence du potentiel interne de la solution la plus concentrée (solution I) et du potentiel interne de la solution la moins concentrée (solution II), soit :

$$\Delta\Psi_m = (\Psi_I - \Psi_{II}) \quad (\text{III-15})$$

L'équation (III-13) devient :

$$\Delta\Psi_{\text{cell}} = \Delta\Psi_m + \Delta\Psi_c \quad (\text{III-16})$$

Deux mesures successives sont réalisées en intervertissant les électrodes afin d'éliminer le potentiel d'asymétrie des électrodes.

1^{ère} mesure : $\Delta\Psi_{\text{cell}} = \Delta\Psi_m + \Delta\Psi_c + \Delta\Psi_{\text{asym}}$ avec l'électrode 1 dans le compartiment I et l'électrode 2 dans le compartiment II.

2^{ème} mesure : $\Delta\Psi'_{\text{cell}} = -\Delta\Psi_m - \Delta\Psi_c + \Delta\Psi_{\text{asym}}$ avec l'électrode 1 dans le compartiment II et l'électrode 2 dans le compartiment I.

En faisant la différence des deux mesures du potentiel de cellule, le potentiel d'asymétrie peut être supprimé de l'équation :

$$\Delta\Psi_{\text{cell}} - \Delta\Psi'_{\text{cell}} = 2\Delta\Psi_{\text{m}} + 2\Delta\Psi_{\text{c}} \quad (\text{III-17})$$

L'expression du potentiel de membrane peut ainsi être facilement déduite de l'équation précédente :

$$\Delta\Psi_{\text{m}} = \frac{\Delta\Psi_{\text{cell}} - \Delta\Psi'_{\text{cell}}}{2} - \Delta\Psi_{\text{c}} \quad (\text{III-18})$$

2. Protocole

La surface membranaire exposée est de 9 cm², les échantillons de membrane sont découpés à la taille de la cellule. Avant de réaliser les expériences, les membranes sont tout d'abord équilibrées pendant 12h dans la solution diluée afin de remplir le support de solution diluée et de s'affranchir d'éventuels gradients de concentration qui pourraient se créer à l'intérieur du support lors de la mesure.

La membrane est maintenue entre deux compartiments qui contiennent le ou les mêmes électrolytes (NaCl, CaCl₂ ou NaCl/CaCl₂) au même pH, mais à des concentrations différentes. Le rapport des concentrations des solutions dans les deux compartiments est maintenu à 2. La concentration du compartiment concentré (C₁) varie de 8.10⁻⁴ à 4.10⁻¹ mol/L pour chaque solution d'étude et les essais sont répétés trois fois. Lors des mesures, la couche active est en contact avec la solution concentrée. La vitesse d'agitation est fixée à 320 rpm car la valeur du potentiel de membrane est stable à partir de 300 rpm.

Les mesures sont réalisées à température constante de 25°C ± 1°C. Notons que l'asymétrie au cours des mesures de potentiel de cellule n'excède jamais 0,2 mV.

D. Potentiel d'écoulement

1. Dispositif expérimental

Les mesures de potentiel d'écoulement tangentiel sont réalisées à l'aide d'un ZétaCAD (CAD Inst., France, figure III-8) et les mesures de conductance avec un spectromètre d'impédance électrochimique Solartron (interface électrochimique 1286 et un analyseur de réponse en fréquence 1255).

Le zétamètre mesure la différence de potentiel électrique (aux bornes de la cellule) induite par la mise en circulation de la solution à travers le canal d'écoulement formé par les deux membranes à étudier. Le gaz diazote est utilisé pour pousser le liquide à travers le canal. Une différence de pression de 10 à 500 mbars peut être appliquée.



Figure III-8 : Zétamètre permettant la mesure du potentiel d'écoulement tangentiel.

Le dispositif expérimental comprend :

- Une cellule de mesure équipée de quatre électrodes Ag/AgCl, deux électrodes pour injecter le courant et deux électrodes en tension reliés à un multimètre (Keithley, model 2000) pour mesurer la différence de potentiel électrique ($\Delta\phi_s$) (figure III-9a);
- Un capteur de pression différentiel ;
- Deux réservoirs contenant la solution d'étude (par exemple une solution de KCl à 10^{-3} mol/L) ;
- Une vanne d'entrée et des vannes de distribution permettant d'appliquer la pression à l'un ou à l'autre des réservoirs ;
- Une sonde thermique ;
- Des capteurs de niveau (un dans chaque réservoir).

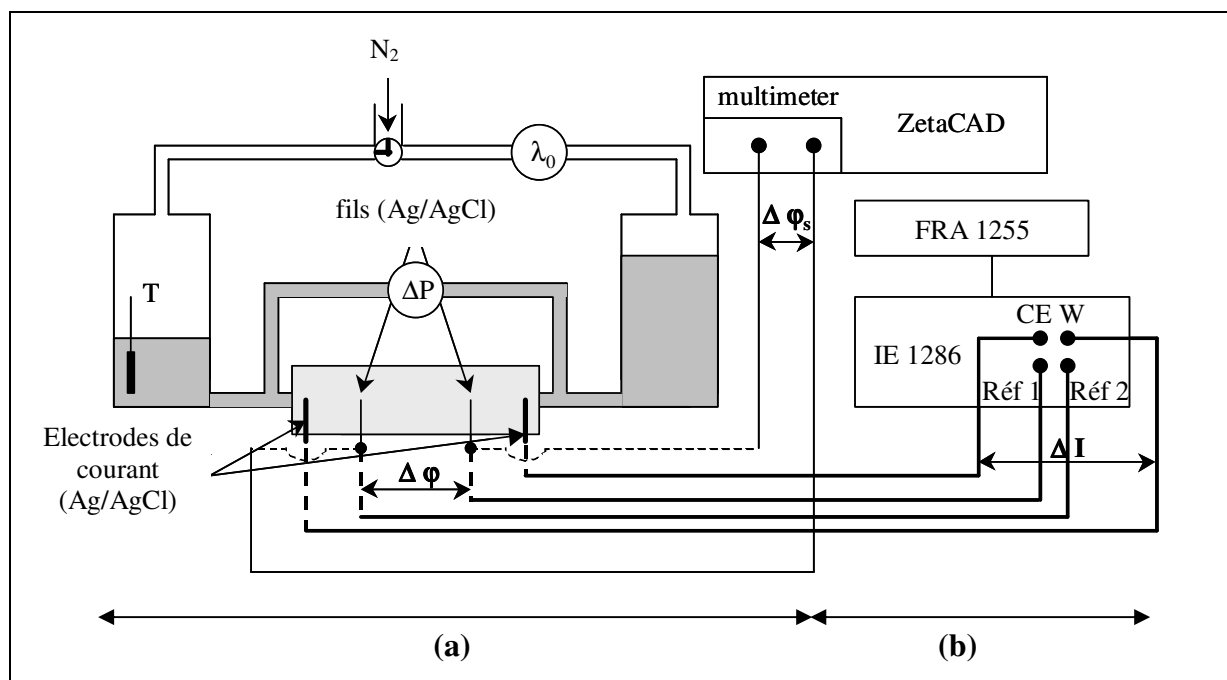


Figure III-9 : Appareil de mesure (a) du potentiel d'écoulement tangentiel et (b) de la conductance totale du système membrane/canal/membrane (G_t) [Fievet et al., 2003].

L'appareil est piloté par un micro-ordinateur au moyen d'un exécutable TestpointTM. Les expériences réalisées consistent à faire circuler le liquide alternativement dans les deux sens avec incrémentation de la consigne de pression d'entrée à chaque cycle. Le changement de sens de circulation est automatiquement provoqué par les capteurs de niveau dans les récipients. La pression et la tension sont acquises toutes les 2 secondes.

2. Protocole

Des échantillons de 50 x 30 mm (correspondant aux dimensions de la cellule d'où, $l = 50$ mm, $L_c = 30$ mm,) sont découpés dans une membrane prétraitée (après la filtration d'eau pure à 10 bars pendant 4h et la compaction à 20 bars pendant 30 min). Ensuite les membranes sont immergées durant 24 heures environ dans les solutions salines dans le but d'équilibrer les membranes avec la solution d'étude. Avant utilisation des membranes, une séquence complète de nettoyage est effectuée (lavage acide-base).

Les expériences sont conduites en utilisant une seule entretoise. La hauteur du canal d'écoulement ($2h$) est déterminée en mesurant le débit volumique du fluide (Q_v) à différentes pressions (ΔP) par la relation suivante (exemple figure III-10) :

$$Q_v = \frac{2L_c h^3}{3\eta l} \Delta P \quad (\text{III-19})$$

La demi-hauteur du canal d'écoulement (h) calculée à partir de la relation (III-19)) est d'environ 40 μm .

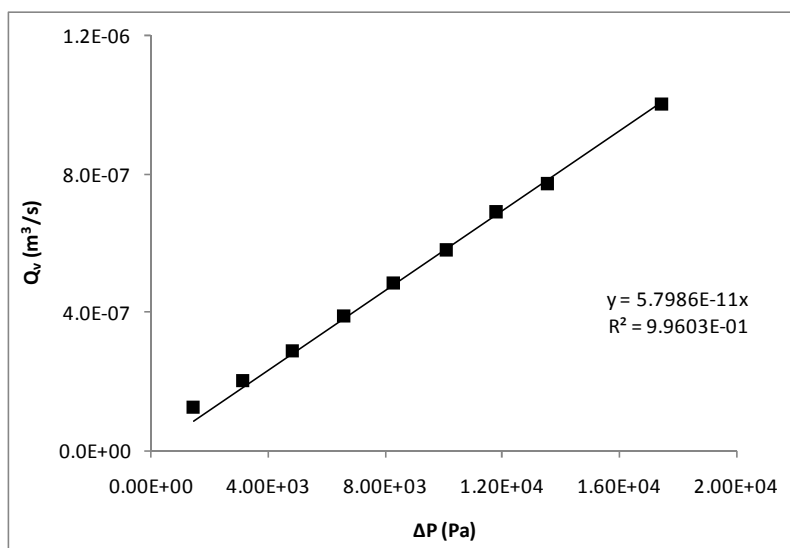


Figure III-10 : Débit volumique (Q_v) en fonction de la différence de pression (ΔP) pour la solution de KCl à 10^{-3} mol/L.

Les mesures de TSP sont immédiatement suivies par la mesure de la conductance totale du système membrane/canal/membrane. Ces mesures sont réalisées avec un spectromètre d'impédance électrochimique. Celui-ci comprend un potentiostat / galvanostat (IE 1286) et un analyseur de réponse en fréquences (FRA 1255). Les mesures sont réalisées en mode galvanostatique à quatre électrodes (figure III-8b). Les électrodes les plus éloignées de l'entrée et de la sortie du canal sont utilisées pour injecter le courant et les deux fils Ag/AgCl (situés à l'entrée et à la sortie du canal) servent à mesurer la différence de potentiel électrique résultante. Les mesures sont effectuées sur une large gamme de fréquence qui varie de 10^5 à 10^{-1} Hz sans circulation de la solution. Le balayage en fréquence permet de déterminer la résistance du système membrane/canal/membrane et son impédance (partie imaginaire nulle). Trois mesures de résistance sont réalisées pour chaque solution d'étude et la moyenne de ces trois valeurs est retenue pour le calcul de la conductance totale G_t :

$$G_t = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_3} \right) \quad (\text{III-20})$$

avec R_1 , R_2 et R_3 les trois mesures successives de la résistance de la solution d'étude exprimée en ohm. Les mesures sont réalisées à $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

Les signes de la différence de pression + et – sont associés aux deux directions différentes du flux. Un exemple de courbe est présenté sur la figure III-11. Les mesures de potentiel d'écoulement ont été réalisées avec des solutions en sel avec et sans PEG.

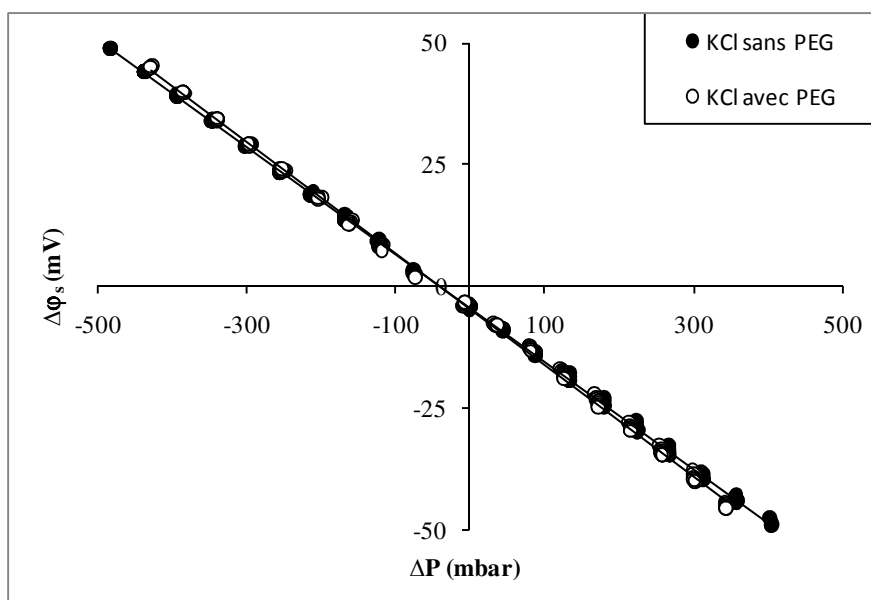


Figure III-11 : Potentiel d'écoulement avec et sans PEG pour une solution de KCl à 10^{-3} eq/L, $\text{pH} = 6,0 \pm 0,2$.

V. Méthode de calcul du taux de rejet réel

Plusieurs méthodes telles que l'utilisation de relation de corrélation ou la méthode de la variation de la vitesse existent afin de déterminer le taux de rejet réel.

A. Relation de corrélation

Pour la publication 1, le taux de rejet intrinsèque est calculé en utilisant les équations (I-10) à (I-17) et les relations de corrélation. L'utilisation des coefficients empiriques a , b et c permet donc la détermination du coefficient de transfert de matière (k) grâce à la relation (I-15) : $a = 0,065$, $b = 0,875$ and $c = 0,25$.

B. Méthode de variation de la vitesse

La méthode de variation de la vitesse (VVM) consiste, pour un flux de perméation donné J_v , à accéder au taux de rejet observé $R_{i,obs}$ pour plusieurs vitesses tangentielles croissantes, et ensuite à extrapoler ces valeurs à vitesse infinie en considérant $V_t = \infty$. La valeur limite ainsi obtenue est le taux de rejet intrinsèque $R_{i,int}$ qui correspond à une situation virtuelle où il n'y aurait pas de couche de polarisation, ou encore lorsque la concentration à la paroi c_i^0 serait égale à la concentration d'alimentation c_i^δ :

$$R_{i,int} = \lim_{V_t \rightarrow \infty} R_{i,obs}(V_t) \quad (III-21)$$

La VVM permet de relier c_i^δ à c_i^0 à travers un coefficient de transfert k défini par le modèle du film. Le coefficient de transfert de matière k , donné par la relation (I-19), peut être relié à la vitesse tangentielle par l'équation :

$$k = \frac{1}{K} V_t^b \quad (III-22)$$

Après avoir introduit la relation (III-22) dans l'équation (I-9), l'expression obtenue est la suivante :

$$\ln\left(\frac{1 - R_{i,obs}}{R_{i,obs}}\right) = \ln\left(\frac{1 - R_{i,int}}{R_{i,int}}\right) + K \frac{J_v}{V_t^b} \quad (III-23)$$

Les valeurs des taux de rejets observés sont donc obtenues expérimentalement pour différentes densités de flux J_v pour trois vitesses de circulations V_t (figure III-12a). Les valeurs de K et R_{int} sont estimées en traçant $\ln\left(\frac{1 - R_{obs}}{R_{obs}}\right) = f\left(\frac{J_v}{V_t^b}\right)$. En considérant l'exemple de la figure III-12b, il apparaît clairement que K est déterminé à partir de la pente de la courbe et le taux de rejet intrinsèque à partir de l'ordonnée à l'origine.

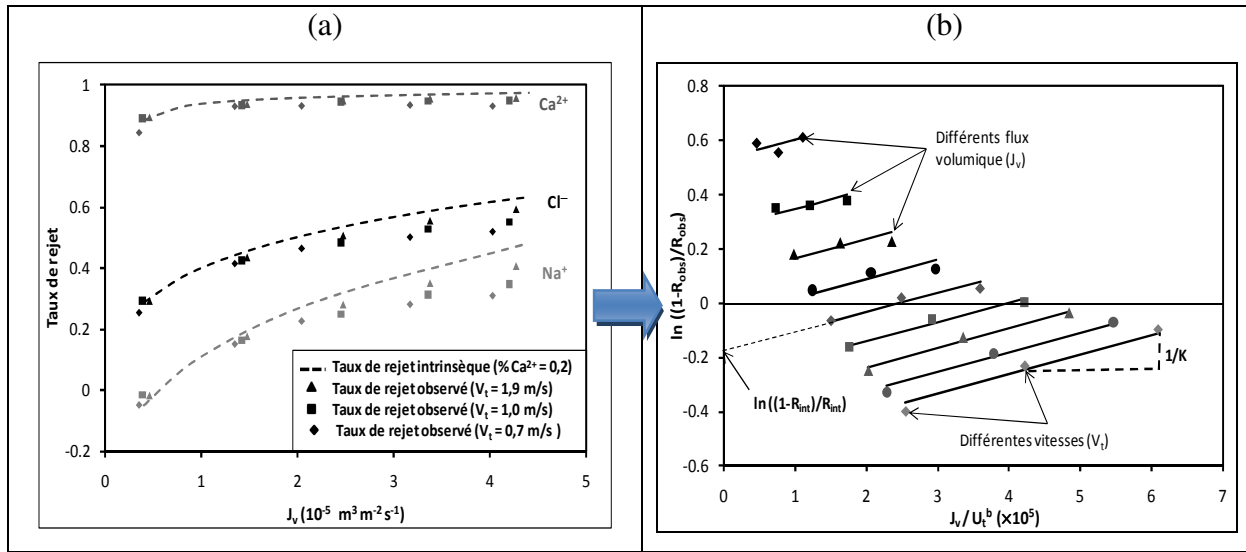


Figure III-12 : Solution de mélange NaCl / CaCl_2 avec % $\text{Ca}^{2+} = 0,2$ et $[\text{Cl}^-] = \text{cste}$. (a) Taux de rejet observé et intrinsèque pour les trois ions du mélange ; $V_t = 0,7, 1$ et $1,9 \text{ m/s}$. (b) Exemple de détermination du coefficient de transfert k et des taux de rejet réel R_{int} par la VVM.

Chapitre IV : Recueil de publications

Publication 1: Influence of salts on the rejection of polyethylene-glycol by an NF organic membrane : Pore swelling and salting-out effects.

Publication 2: Determining the dielectric constant inside pores of nanofiltration membranes from membrane potential measurements.

Publication 3: Assessment of dielectric contribution in the modeling of multi-ionic transport through nanofiltration membranes.

Le manque de connaissances des propriétés physico-chimiques des nanofiltres associé à la complexité des mécanismes de transfert à travers ces membranes nuit à un développement optimal de la nanofiltration (NF) sur le plan industriel. Il est donc nécessaire de développer des outils fiables permettant de comprendre les propriétés de rétention de ces membranes vis-à-vis de solutés neutres et chargés.

Les trois articles présentés dans le mémoire portent sur (i) l'étude de la rétention d'un soluté neutre en présence de sels et (ii) l'évaluation de la constante diélectrique de solutions à l'intérieur de nanopores à partir de mesures de potentiel de membrane et sa validation.

(i) Etude de la rétention d'un soluté neutre en présence de sels

La **première publication** est consacrée à l'étude de l'influence de sels sur la rétention de molécules de poly(éthylène glycol) (PEG à 600 g/mol) par une membrane organique de polyamide (Desal GH). Les sels suivants ont été choisis : KCl, LiCl, MgCl₂ et K₂SO₄.

Des travaux récents ont montré que la présence d'ions dans des solutions de solutés neutres telles que des solutions de glucose entraînait une diminution de la rétention de ces molécules par des membranes de NF [Bouchoux et al., 2005]. Deux principales hypothèses ont été avancées pour expliquer l'influence de sels minéraux sur la rétention de solutés neutres. La première repose sur l'idée que la présence d'un sel affecterait les propriétés du soluté non chargé. En d'autres termes, la présence d'ions entraînerait une diminution de la taille effective des solutés neutres, laquelle résulterait d'une déshydratation partielle (« salting-out effect ») par les ions. La seconde hypothèse envisagée est une augmentation de la taille des pores de la membrane en présence d'ions. L'explication s'appuie sur les propriétés de charge des membranes utilisées qui sont à l'origine de la formation d'une « double couche électrique » à l'interface solide / solution au sein des pores. L'interaction répulsive entre les contre-ions présents en excès dans la « double couche électrique » provoquerait un gonflement des pores (« pore swelling ») [Bouchoux et al., 2005]. Ce gonflement serait d'autant plus important que la densité de charge de la membrane serait élevée. A la différence des membranes céramiques (pore indéformables), les deux phénomènes – déshydratation et gonflement de pore – sont envisageables pour les membranes organiques. La vérification de ces deux hypothèses nécessite de séparer la contribution des

deux phénomènes à la chute du taux de rejet du soluté neutre. Pour cela, deux types de membranes doivent être utilisés : une membrane céramique pour laquelle le phénomène de gonflement de pore n'est pas envisageable et une membrane organique présentant un rayon de pore moyen proche de celui de la membrane céramique. Des mesures de taux de rejet du PEG 600 avec une membrane céramique ont été réalisées au laboratoire par Saliha Bouranène dans le cadre de sa thèse [Bouranène, 2008]. Les résultats obtenus ont montré que la rétention du PEG 600 diminue significativement en présence de sels et que cette diminution dépend à la fois de la nature et de la concentration du sel, l'effet étant d'autant plus marqué que la concentration du sel est élevée (**Annexe 1**). Ce comportement a été attribué à la déshydratation partielle des molécules de PEG. En effet, la séquence de variation du taux de rejet s'est avérée suivre la série de Hofmeister qui est caractéristique du pouvoir de déshydratation des ions. Ainsi, la corrélation entre les résultats obtenus avec la membrane céramique et la série de Hofmeister a permis de quantifier l'effet de déshydratation du soluté neutre par les ions.

Les mêmes mesures (taux de rejet du PEG 600 en présence des mêmes sels) ont été reproduites avec une membrane organique (publication 1). Les résultats obtenus montrent que la séquence de variation du taux de rejet du PEG en présence d'un sel – $\Delta R_{\text{PEG}}(\text{K}_2\text{SO}_4) > \Delta R_{\text{PEG}}(\text{LiCl}) > \Delta R_{\text{PEG}}(\text{KCl}) > \Delta R_{\text{PEG}}(\text{MgCl}_2)$ – diffère de la série de Hofmeister. De plus, la chute de rétention est trop importante pour pouvoir être expliquée par le seul phénomène de déshydratation du soluté neutre par les ions environnants. Un phénomène supplémentaire de gonflement de pore intervient. La taille effective du PEG 600 en présence d'un sel étant désormais connue, l'importance du gonflement de pore a pu être quantifiée à l'aide du modèle SEDE [Szymczyk et al., 2005] en ajustant le rayon de pore moyen (en présence d'un sel à une concentration donnée) sur les données expérimentales de taux de rejet. Les résultats obtenus montrent que la taille effective des pores augmente en présence d'un sel, et ce d'autant plus que la concentration en sel croît. Cette augmentation dépend également de la nature du sel. Le chlorure de magnésium est le sel qui conduit au plus faible gonflement de pore. Les augmentations de taille de pore obtenues en présence de KCl et LiCl restent relativement proches. Il est à noter que la rétention des sels n'est pas affectée quant à elle par la présence du soluté neutre.

Comme l'hypothèse de gonflement de pore s'appuie sur les effets de charge de surface, des mesures de charges ont donc été réalisées. La densité de charge membranaire a été déterminée en présence des différents sels seuls en solution et des mélanges « sel + PEG » à

partir de mesures de potentiel d'écoulement tangentiel. Les résultats montrent que la présence du PEG n'affecte pas significativement la densité de charge mais que celle-ci dépend de la nature du sel et qu'elle croît avec la concentration en sel. La séquence de densité de charge membranaire ($\sigma_{ek}(\text{K}_2\text{SO}_4) > \sigma_{ek}(\text{LiCl}) > \sigma_{ek}(\text{KCl}) > \sigma_{ek}(\text{MgCl}_2)$) s'avère identique à celle de gonflement de pores.

Ces résultats confortent l'hypothèse de gonflement des pores de la membrane en présence d'ions, entraînant une chute de rétention du soluté neutre. La contribution des deux phénomènes – gonflement de pore et déshydratation partielle du soluté neutre – à la chute du taux de rejet du soluté a pu ainsi être évaluée. Pour K_2SO_4 et MgCl_2 , la contribution des deux phénomènes est identique. En revanche, un pouvoir déshydratant assez faible et un gonflement de pore important sont observés avec KCl et LiCl.

(ii) Evaluation de la constante diélectrique de solutions à l'intérieur de nanopores à partir de mesures de potentiel de membrane et sa validation.

En plus de l'exclusion stérique et de l'exclusion de Donnan, les modèles récents de transport en NF incluent les mécanismes d'exclusion diélectrique comprenant les effets de Born et les forces images dues aux différences de constante diélectrique entre la solution contenue dans les nanopores, le matériau membranaire et la solution externe. L'évaluation de leur aptitude prévisionnelle passe nécessairement par une comparaison des taux de rejet calculés à ceux obtenus expérimentalement. Or, la détermination expérimentale de certains paramètres du modèle, en particulier la constante diélectrique dans les pores, est extrêmement difficile, voire impossible.

La **deuxième publication** est consacrée à la détermination de la constante diélectrique de nanopores (ϵ_p) à partir de mesures de potentiel de membrane. Ce travail fait suite à celui réalisé par Y. Lanteri concernant l'étude théorique, via le modèle SEDE, de l'influence des effets stérique, électrique et diélectriques sur le potentiel de membrane dans le cas de solutions binaires (2 ions) et ternaires (3 ions) [Lanteri, 2009]. Il était ressorti de cette étude que les mesures de potentiel de membrane à concentration élevée permettraient d'accéder à certaines données fondamentales des nanofiltres (lesquels constituent les paramètres des modèles de transport en NF) telles que le rayon de pore moyen (avec des solutions binaires) et la constante diélectrique dans les nanopores (avec des solutions ternaires). Dans le présent

travail, l'étude a été menée avec une membrane de NF en polyamide séparant des solutions binaires (NaCl , CaCl_2) et ternaires ($\text{NaCl} + \text{CaCl}_2$) de composition variable afin d'évaluer l'influence de la nature des ions (taille et charge) sur la constante diélectrique à l'intérieur des pores. La valeur limite du potentiel de membrane obtenue à concentration élevée avec les solutions binaires a permis de déterminer le rayon de pore moyen de la membrane. Cette grandeur étant connue, la constante diélectrique de la solution dans les nanopores a pu alors être calculée, à l'aide du modèle développé au laboratoire par Y. Lanteri, à partir du potentiel de membrane obtenu à concentrations élevées avec les mélanges ternaires. Les résultats obtenus montrent que la constante diélectrique dans les nanopores (comprise entre 68 à 76) est inférieure à celle de la solution externe et diminue avec l'augmentation de la proportion en ions calcium du mélange. Ces valeurs sont cohérentes avec des résultats de simulation par dynamique moléculaire dans des structures confinées du même ordre de grandeur. La diminution de ϵ_p avec la proportion en ions calcium du mélange peut être expliquée par la densité de charge plus élevée pour l'ion calcium que pour l'ion sodium, conduisant à une plus forte diminution de la polarisabilité des molécules de solvant à l'intérieur des pores.

Dans la **troisième publication**, des mesures de potentiel de membrane et de taux de rejet ionique ont été effectuées avec des solutions binaires (NaCl , CaCl_2) et ternaires ($\text{NaCl} + \text{CaCl}_2$) de composition variable, et avec la même membrane que celle utilisée précédemment. Celle-ci a tout d'abord été caractérisée en termes de rayon de pore moyen et de rapport épaisseur/porosité en analysant les données expérimentales de rétention du glucose par le modèle PPTM. Les grandeurs structurales étant connues, le modèle a ensuite été ajusté sur (i) les taux de rejet ionique, en utilisant la densité de charge volumique et la constante diélectrique dans les nanopores (ϵ_p) comme paramètres d'ajustement et (ii) les potentiels de membrane mesurés avec les solutions ternaires concentrées, la constante diélectrique ϵ_p étant dans ce cas le seul paramètre d'ajustement. Un très bon accord a été obtenu entre les constantes diélectriques ϵ_p déterminées à partir des deux types de mesure. Ce résultat montre que les mesures de potentiel de membrane peuvent être envisagées pour l'évaluation correcte de la constante diélectrique à l'intérieur de nanopores et démontre également la cohérence globale du modèle PPTM. La possibilité d'accéder à ϵ_p sans recourir à des mesures supplémentaires de taux de rejet constitue une véritable avancée.

Publication 1:

Influence of salts on the rejection of polyethyleneglycol by an NF organic membrane :
Pore swelling and salting-out effects.

Aurélie Escoda, Patrick Fievet, Sophie Lakard, Anthony Szymczyk and Sébastien Déon

Journal of membrane Science 347 (2010) 174-182

Publication 2:

Determining the Dielectric Constant inside Pores of Nanofiltration Membrane
from Membrane Potential Measurements.

Aurélie Escoda, Yannick Lanteri, Patrick Fievet, Sébastien Déon, and Anthony Szymczyk
Langmuir 26 (2010) 14628-14635

Publication 3:

Assessment of dielectric contribution in the modeling of multi-ionic transport through nanofiltration membranes.

Aurélie Escoda, Sébastien Déon, and Patrick Fievet

Article soumis (doi:10.1016/j.memsci.2011.05.004)

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

La relative méconnaissance des phénomènes de transport à l'échelle nanoscopique freine le développement des applications de la NF dans l'industrie. Cela a pour conséquence la nécessité de disposer d'outils suffisamment fiables permettant de mieux comprendre le transport des espèces au travers de la membrane dans le cas des solutions réelles.

Ce travail de thèse a été consacré d'une part à l'étude de l'influence de sels sur le transport de solutés neutres au travers d'une membrane organique de NF et d'autre part, à l'évaluation de la constante diélectrique à l'intérieur de nanopores à partir de mesures de potentiel de membrane suivie de la validation de cette méthode.

Dans ce travail, l'influence de la présence des sels KCl, LiCl, MgCl₂ et K₂SO₄ sur la rétention de molécules de poly(éthylène glycol) (PEG à 600 g/mol) par une membrane organique de polyamide (Desal GH) a été étudiée. Les résultats obtenus montrent une diminution des taux de rejet lorsque le PEG est filtré en présence des sels, la diminution dépendant du sel et de sa concentration. La prise en compte de la taille effective du soluté neutre, laquelle varie avec le sel et sa concentration due à une déshydratation du soluté par les ions environnants, ne permet pas de décrire les taux de rejet expérimentaux. Un phénomène supplémentaire favorisant le transfert du soluté neutre intervient. L'ajustement du modèle SEDE sur les taux de rejet expérimentaux a permis d'évaluer le rayon de pore moyen de la membrane en présence d'un sel ainsi que son rapport épaisseur/porosité. Les résultats obtenus montrent que le rayon de pore augmente avec la concentration en sel, quel que soit le sel considéré. L'effet du sel sur la dilatation des pores dépend de sa concentration. Parmi les quatre sels étudiés, MgCl₂ est celui qui conduit au plus faible gonflement de pore. Les augmentations de taille de pore mesurées en présence de KCl et LiCl restent relativement proches. L'incertitude sur les valeurs du rapport épaisseur/porosité ne permet malheureusement pas de tirer de conclusions.

La densité de charge membranaire a également été déterminée en présence des différents sels seuls en solution et des mélanges « sel + PEG » à partir de mesures de potentiel d'écoulement tangentiel. Les résultats montrent que la présence du PEG n'affecte pas significativement la densité de charge mais que celle-ci dépend de la nature du sel et qu'elle croît avec la concentration en sel. Pour les quatre sels étudiés, la séquence de densité de charge membranaire s'avère identique à celle de gonflement de pores. Ces résultats confortent l'hypothèse de gonflement des pores de la membrane en présence d'ions, entraînant une chute de rétention du soluté neutre. La contribution des deux phénomènes – gonflement de pore et déshydratation partielle du soluté neutre – à la chute du taux de rejet du soluté neutre a pu ainsi être évaluée. Pour K_2SO_4 et $MgCl_2$, la contribution des deux phénomènes est identique. En revanche, un pouvoir déshydratant assez faible et un gonflement de pore important sont observés avec KCl et $LiCl$.

Cette étude révèle que les effets de « salting-out » et de « pore swelling » devraient être pris en compte lors de tout procédé de NF visant à concentrer une espèce neutre dès lors que des ions sont présents en quantité non négligeable dans le mélange à séparer.

Afin de confirmer ces effets, il serait utile de mener également des filtrations de solutés neutres hydrophobes ou de solutés neutres en présence de sels à ions très peu solvatés par l'eau ainsi que d'utiliser des membranes organiques fortement chargées (possédant de nombreuses fonctions ionisables) afin de minimiser la contribution du sel à la charge de la membrane supposée responsable de la dilation des pores.

La seconde partie de ce travail a été consacrée à l'évaluation et la validation de la constante diélectrique de solutions à l'intérieur de nanopores à partir de mesures de potentiel de membrane.

Les modèles de transport macroscopiques les plus récents (DSPM-DE [Bandini et al., 2003 ; Mazzoni et al., 2006], SEDE [Szymczyk et al., 2005], PPTM [Déon et al., 2007a ; Déon et al., 2007b]) considèrent le solvant comme un milieu continu diélectrique et tiennent compte des effets d'exclusion dus à la différence de taille entre les pores et les solutés, à la charge des membranes et des solutés, et à la différence des constantes diélectriques entre le solvant confiné dans les pores, le solvant externe et le matériau membranaire. C'est pourquoi l'accès à des données fondamentales des nanofiltres telles que le rayon de pore moyen, le rapport épaisseur/porosité, la densité de charge volumique à l'intérieur des pores et la

constante diélectrique de la solution à l'intérieur des pores s'avère nécessaire afin de pouvoir évaluer l'aptitude prévisionnelle de ces modèles. Parmi ces grandeurs, les deux dernières restent extrêmement difficiles à déterminer.

Dans ce travail, l'objectif a été d'évaluer la constante diélectrique à l'intérieur des pores à partir d'une grandeur caractéristique du transport en NF, différente du taux de rejet. La grandeur retenue est le potentiel de membrane qui correspond à la différence de potentiel électrique s'établissant entre deux solutions électrolytiques de concentration différente séparées par une membrane. Il est à noter que jusqu'à présent de telles mesures n'ont jamais été appliquées à la détermination de propriétés diélectriques de membranes. Les expériences ont été menées avec une membrane de NF en polyamide séparant des solutions binaires (NaCl , CaCl_2) et ternaires ($\text{NaCl} + \text{CaCl}_2$) de composition variable. Les données de potentiel de membrane ont été analysées à l'aide du modèle de transport SEDE. Le rayon de pore de la membrane a tout d'abord été déterminé avec les solutions binaires à partir des mesures de potentiel de membrane relevées à concentration élevée. Les valeurs obtenues avec les deux sels (0,86 et 0,99 nm) se sont avérées être en bon accord. Les potentiels de membrane mesurés à concentration élevée avec les mélanges ternaires ont permis d'évaluer la constante diélectrique des solutions dans les pores. Les valeurs obtenues se situent dans la gamme 68-76. Elles sont en accord avec celles rapportées dans la littérature qui sont déduites de mesures de taux de rejet ionique (42-75). La constante diélectrique à l'intérieur des pores s'avère également diminuer avec l'augmentation de la proportion en ions calcium du mélange. Ce résultat s'explique par un effet structurant plus marqué pour l'ion calcium que pour l'ion sodium dû à sa densité de charge plus élevée.

Suite à ces résultats, il semble particulièrement intéressant de poursuivre ces mesures (potentiel de membrane en présence de mélanges ternaires composés de 2 sels à co-ion commun) en faisant varier la nature des sels afin d'étudier l'effet de la nature des ions (taille, charge) sur la constante diélectrique de la solution à l'intérieur des pores. La réalisation de mesures de potentiel de membrane avec des membranes de différents seuils de coupure permettrait également d'étudier l'effet du confinement sur la constante diélectrique dans les pores (ϵ_p).

Il semble également crucial de devoir confronter les valeurs de ϵ_p déduites de la modélisation du potentiel de membrane à des valeurs expérimentales déterminées de manière indépendante. La technique de spectroscopie d'impédance électrochimique pourrait être

envisagée afin de réaliser des études de relaxation diélectrique [Li et al., 2004 ; Montalvillo et al., 2011].

Afin de valider la méthode de détermination de la constante diélectrique par potentiel de membrane, des mesures de taux de rejet ionique ont ensuite été effectuées avec la même membrane et les mêmes solutions. Les propriétés de transport (rétention et potentiel de membrane) ont été analysées cette fois par le modèle PPTM. Après avoir déterminé les paramètres structuraux (rayon de pore et épaisseur/porosité) de la membrane à partir de mesures de taux de rejet du glucose et de flux à l'eau, le modèle PPTM fut ajusté sur les taux de rejet expérimentaux en utilisant la constante diélectrique (ϵ_p) et la densité de charge volumique (X) comme paramètres d'ajustement. En ce qui concerne l'analyse des données de potentiel de membrane, l'ajustement du modèle sur l'expérience s'est effectué avec un seul paramètre d'ajustement, ϵ_p , puisque le potentiel de membrane à concentration élevée est indépendant de la charge membranaire.

Il ressort de cette étude qu'un rayon de pore deux fois plus petit a été obtenu à partir des mesures de taux de rejet du glucose comparativement à celui déterminé par potentiel de membrane. Cette différence pourrait être due au fait que le potentiel de membrane à concentration élevée (dans le cas de mélanges binaires) dépend uniquement du coefficient de gêne à la diffusion alors que le taux de rejet limite d'un soluté neutre dépend quant à lui du coefficient de partage stérique aux interfaces membrane-solution et du coefficient de gêne à la convection. Un très bon accord fut observé entre les constantes diélectriques ϵ_p déterminées à partir des deux grandeurs expérimentales (écart inférieur à 5%). Ce résultat montre que les mesures de potentiel de membrane peuvent être envisagées pour l'évaluation correcte de la constante diélectrique à l'intérieur de nanopores. La possibilité d'accéder à cette grandeur sans recourir à des mesures supplémentaires de taux de rejet constitue véritablement une avancée. Il est à noter que les valeurs de ϵ_p obtenues dans ce travail se situent dans la gamme 40-50. Elles sont donc inférieures à celles présentées dans le travail précédent (42-75). Cet écart provient de la différence des rayons de pore (0,93 et 0,43 nm) utilisés pour les calculs de ϵ_p ainsi que de la prise en compte des coefficients d'activité des ions dans le dernier travail.

Le signe de X indique que la membrane est chargée négativement. Comme ϵ_p , la densité de charge volumique s'est avérée diminuer en valeur absolue avec l'augmentation de

la proportion en ions calcium du mélange. Ce résultat peut être expliqué par la charge plus élevée de l'ion calcium, lequel écranter davantage la charge négative de la membrane.

Le calcul de la densité de charge volumique à partir de mesures de potentiel d'écoulement tangentiel a été réalisé en considérant que la densité de charge électrocinétique de la couche active est identique sur la surface externe et à l'intérieur des pores. Cette approximation étant discutable, il serait donc primordial de mettre en œuvre des techniques transmembranaires transitoires telles que celles proposées par A. Yaroshchuk [Yaroshchuk et al, 2005] pour déterminer la densité de charge à l'intérieur des pores. Une alternative possible consisterait à établir, pour différents sels, les isothermes d'adsorption reliant la densité de charge volumique X à la concentration du sel à partir de mesures de potentiel d'écoulement tangentiel effectuées sur la surface externe de la membrane. Dans le cas de solutions binaires, ces isothermes pourraient alors être introduites dans les modèles de transport (SEDE et PPTM) pour déterminer le profil de charge le long du pore. La charge à la surface des pores serait ainsi calculée en considérant les concentrations des ions dans le pore. Dans le cas de mélanges ioniques, une base de données pourrait être mise en place à partir des mesures obtenues pour les sels simples. Celle-ci servirait alors à calculer les valeurs de X pour des mélanges de sels en utilisant des méthodes d'interpolation et de pondération.

Si la densité de charge volumique et la constante diélectrique à l'intérieur des pores pouvaient être ainsi déterminées, les prédictions des modèles de transport (SEDE et PPTM) pourraient alors être confrontées à l'expérience sans aucun paramètre d'ajustement.

Liste des symboles

Notations latines

a, b, c : coefficients semi-empirique (polarisation de concentration)

A_1 : coefficient de la loi de Debye-Hückel ($\text{mol}^{1/2} \text{L}^{1/2} / \text{m}$)

A_2 : coefficient de la loi de Debye-Hückel ($\text{mol}^{1/2} \text{L}^{1/2} / \text{m}$)

A_k : porosité de surface de la membrane (m)

$A_{k,SP}$: porosité de l'espaceur (sans dimension)

c_i^{int} : concentration de l'espèce i à l'extérieur de la membrane et à l'interface membrane/solution externe (mol/m^3)

c_i^0 : concentration de l'espèce i à la surface de la membrane (mol/m^3)

$c_i^{\Delta x}$: concentration de l'espèce i dans le perméat (mol/m^3)

$c_i^{-\text{int}}$: concentration de l'espèce i à l'intérieur de la membrane et à l'interface membrane/solution externe (mol/m^3)

c_i^{-0} : concentration à l'entrée du pore de l'espèce i (mol/m^3)

$c_i^{-\Delta x}$: concentration à la sortie du pore de l'espèce i (mol/m^3)

c_i^δ : concentration de l'espèce i non chargé dans la solution d'alimentation (polarisation de concentration) (mol/m^3)

d_f : diamètre du filament (m)

d_h : diamètre hydraulique du canal d'écoulement (m)

$D_{i,\infty}$: coefficient de diffusion à dilution infinie du soluté i (m^2/s)

e : charge élémentaire ; $1,602177 \times 10^{-19} \text{ C}$

F : constante de Faraday ; 96487 C/mol

G_t : conductance totale du système membrane/canal/membrane

h : demi- hauteur du canal d'écoulement des mesures de potentiel (m)

h_c : hauteur du canal d'écoulement du module de filtration (m)

h_{SP} : épaisseur de l'espaceur du module de filtration (m)

i : courant total (A)

i_s : courant d'écoulement (A)

i_c : courant de conduction (A)

I : force ionique de la solution (mol/m^3)

j_i : densité de flux de l'espèce i ($\text{m}^3/(\text{m}^2 \text{ s})$)

J_v : flux volumique de perméat ($\text{m}^3/(\text{m}^2 \text{ s})$)

Liste des symboles

k : coefficient de transfert de matière (m/s)
 k_B : constante de Boltzmann ; $1,38066 \times 10^{-23}$ J/K
 $K_{i,c}$: coefficient de gêne stérique de convection de l'espèce i (sans dimension)
 $K_{i,d}$: coefficient de gêne stérique de diffusion de l'espèce i (sans dimension)
 l : longueur du canal d'écoulement des mesures de potentiel (m)
 L_c : largeur du canal d'écoulement des mesures de potentiel (m)
 l_c : largeur du canal d'écoulement du module de filtration (m)
 l_m : longueur de chaque maille de l'espaceur du module filtration (m)
 L_p : perméabilité (L/(h m² bar))
 P : pression hydrostatique (Pa)
 Pe : nombre de Peclet (sans dimension)
 Q_r : débit volumique du rétentat pour le module de filtration (L/h)
 Q_v : débit volumique du fluide pour les mesures de potentiel d'écoulement (m³/s)
 r_i : rayon de l'espèce i (m)
 $r_{i,cav}$: rayon de cavité de l'ion i (m)
 $r_{i,Stokes}$: rayon de Stokes (m)
 r_p : rayon de pore de la membrane (m)
 R : constante des gaz parfaits ; 8,314 J/ mol K
 $R_{i,int}$: taux de rejet réelle ou intrinsèque de l'espèce i (sans dimension)
 R_{lim} : taux de rejet limite (sans dimension)
 $R_{i,obs}$: taux de rejet expérimental ou observé de l'espèce i (sans dimension)
 Re : nombre de Reynolds (sans dimension)
 S_c : nombre de Schmidt (sans dimension)
 Sh : nombre de Sherwood (sans dimension)
 S_m : surface de la membrane (m²)
 T : température (K)
 v : vitesse du fluide (m/s)
 V_t : vitesse tangentielle moyenne dans le module de filtration membranaire (m/s)
 x : distance axiale dans le pore (m)
 X : densité de charge volumique (mol/m³)
 y : vecteur d'onde (sans dimension)
 z_i : valence de l'ion i (sans dimension)

Notations grecques

- α : rapport des concentrations en ion sodium sur calcium (sans dimension)
- γ_i : coefficient d'activité de l'espèce i (sans dimension)
- γ_i^{int} : coefficient d'activité de l'espèce i dans la solution libre (sans dimension)
- $\bar{\gamma}_i^{\text{int}}$: coefficient d'activité de l'espèce i dans les pores (sans dimension)
- δ : épaisseur de la couche de polarisation (m)
- Δx : épaisseur de la membrane (m)
- ΔC : différence de concentration (mol/m^3)
- ΔE : différence de potentiel électrique (V)
- ΔP : différence de pression (Pa)
- $\Delta \pi$: différence de pression osmotique (Pa)
- $\Delta \phi_s$: potentiel d'écoulement tangentiel (V)
- $\Delta \psi_m$: potentiel de membrane (V)
- $\Delta \psi_D$: potentiel de Donnan (V)
- ϵ_0 : permittivité du vide ; $8,85419 \times 10^{-12} \text{ C}^2/(\text{J m})$
- ϵ_b : constante diélectrique de la solution (sans dimension)
- ϵ_m : constante diélectrique du matériau (sans dimension)
- ϵ_p : constante diélectrique dans le pore (sans dimension)
- ϵ_r : constante diélectrique du solvant (sans dimension)
- ψ : potentiel électrique local à l'intérieur du pore (V)
- ζ : potentiel zêta (V)
- η : viscosité dynamique de la solution (Pa s)
- κ_i : coefficient de partage stérique et diélectrique (sans dimension)
- λ_i : rapport des rayons de soluté et de pore ; $\lambda_i = r_i / r_p$ (sans dimension)
- μ_i : potentiel chimique de l'espèce i (J/mol)
- $\tilde{\mu}_i$: potentiel électrochimique de l'ion i (J/mol)
- μ_i^0 : potentiel standard chimique de l'espèce i (J/mol)
- σ_d : densité de charge de surface électrocinétique (C/m^2)
- ϕ_i : coefficient de partage stérique du soluté et l'espèce i (sans dimension)
- χ^{-1} : longueur de Debye (m)

Abréviations

CC : couche compacte

CD : couche diffuse

CE : contre électrode

DCE : double couche électrique

DSPM: Donnan-Steric Partitioning Pore Model

DSPM-DE: Donnan Steric Pore Model and Dielectric Exclusion

ED : électrolyse

ENP : Equation étendue de Nernst-Planck

ES: Electrostatic and Steric-hindrance model

FRA : Analyseur de Réponse en Fréquence

HET: Hindered ElectroTransport model

LCE : Laboratoire de Chimie des Eaux

μ F : microfiltration

NF : nanofiltration

OI : Osmose Inverse

PEG: poly(éthylène glycol)

PHE: Plan Helmholtz Externe

PHI: Plan Helmholtz Interne

PPTM: Pore and Polarization Transport Model

SEDE: Steric, Electric and Dielectric Exclusion

SP : coefficient de potentiel d'écoulement

TSP : coefficient de potentiel d'écoulement tangentiel

UF : ultrafiltration

Annexes

Annexe 1 : Résultats de la déshydratation du PEG en présence d'ions

Le rayon de Stokes est relié au coefficient de diffusion par la relation de Stokes-Einstein (II-20). Il a été montré dans une étude récente que le rayon de Stokes d'un soluté neutre dépendait de la présence de sel [Bouranène, 2008]. Les valeurs de rayon de Stokes du PEG 600 déduites de la précédente étude réalisée par Bouranène S. [Bouranène, 2008] sont regroupées dans le tableau A1. En effet, l'utilisation d'une membrane céramique, qui a des pores rigides et donc un rayon de pore constant, a permis d'accéder aux différents rayons de Stokes du soluté neutre lorsqu'il est considéré en présence de sel. Les sels utilisés sont : KCl, LiCl, MgCl₂ et K₂SO₄. Les concentrations sont : 0,1, 0,5 et 1 eq/L et celle du PEG de 2 g/L.

Rayon de Stokes du PEG 600 en présence de sel (nm)				
[SEL] (eq/L)	0	0,1	0,5	1
PEG + KCl	0,610	0,564	0,483	0,595
PEG + LiCl		0,768	0,558	0,557
PEG + MgCl ₂		0,561	0,514	0,451
PEG + K ₂ SO ₄		0,544	0,520	-

Tableau A1 : Rayon de Stokes du PEG 600 utilisés lors de la modélisation des taux de rejet du PEG 600 de la membrane organique Desal GH dans les mêmes conditions de sel et de concentration.

Les expériences ont été réalisées pour un pH naturel ($\text{pH} = 6 \pm 0,2$) et une température de $20 \pm 2^\circ\text{C}$ [Bouranène, 2008].

Références bibliographiques

- Afonso M.D., Hagmeyer G., Gimbel R., Streaming potential measurements to assess the variation of nanofiltration membranes surface charge with the concentration of salt solutions, *Sep. Purif. Technol.*, 22-23, pages 529–541, **2001**.
- Agenson K.O., Urase T., Change in membrane performance due to organic fouling in nanofiltration (NF)/reverse osmosis (RO) applications, *Separation and Purification Technology*, 55, pages 147-156, **2007**.
- Anderson J.L., Quinn J.A., Restricted transport in small pores: A model for steric exclusion and hindered particle motion, *Biophys. J.*, 14, pages 130-150, **1974**.
- Bacchin P., Aimar P., Critical fouling conditions induced by colloidal surface interaction: from causes to consequences, *Desalination*, 175, pages 21-27, **2005**.
- Baker R.W., Membrane technology and applications, John Wiley and Sons, Chichester, **2004**.
- Bandini S., Vezzani D., Nanofiltration modelling: the role of dielectric exclusion in membrane characterization, *Chemical Engineering Science*, 58, pages 3303-3326, **2003**.
- Bargeman G., Vollenbroek J.M., Straatsma J., Schroën C.G.P.H., Boom R.M., Nanofiltration of multi-component feeds. Interactions between neutral and charged components and their effect on retention, *Journal of Membrane Science*, 247, pages 11-20, **2005**.
- Ben Amar N., Saidania H., Palmeri J., Deratani A., Effect of temperature on the rejection of neutral and charged solutes by Desal 5 DK nanofiltration membrane, *Desalination*, 246, pages 294–303, **2009**.
- Bhattacharjee S., Kim A.S., Elimelech M., Concentration Polarization of Interacting Solute Particles in Cross-Flow Membrane Filtration, *Journal of Colloid and Interface Science*, 212, pages 81-99, **1999**.
- Blatt W.F., Dravid A., Michael A.S., Nelsen L., Solute polarization and cake formation in membrane ultrafiltration; causes, consequences and control techniques, dans FLINN (J.E.), *Membranes sciences and technology*, Plenum press, **1970**.
- Born M., Volumen und Hydratationswärme der Ionen, *Z. Physik. Chem.*, 1, page 45, **1920**.
- Bouchoux A., Etude de la nanofiltration pour son intégration dans les procédés de production d'acides organiques, Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier, Toulouse III, **2004**.
- Bouchoux A., Roux-de Balmann H., Lutin F., Nanofiltration of glucose and sodium lactate solutions : Variations of retention between single- and mixed-solute solutions, *Journal of Membrane Science*, 258, Issues 1-2, 1, pages 123-132, **2005**.
- Bouranène S., Szymczyk A., Fievet P. and Vidonne A., Influence of inorganic electrolytes on the retention of polyethyleneglycol by a nanofiltration ceramic membrane, *Journal of Membrane Science*, 290, pages 216-221, **2007**.

- Bouranène S., Etude de la rétention de solutés neutres et ioniques par des membranes de nanofiltration, Thèse de doctorat de l'Université de Franche Comté, Besançon, **2008**.
- Bowen W.R., Sharif A.O., Transport through microfiltration membranes: particles hydrodynamics and flux reduction, *Journal of Colloid and Interface Science*, 168, pages 414-421, **1994**.
- Bowen W.R., Mukhtar H., Characterisation and prediction of separation performance of nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 112, pages 263-274, **1996**.
- Bowen W.R., Mohammad A.W., Hilal N., Characterisation of nanofiltration membranes for predictive purposes — use of salts, uncharged solutes and atomic force microscopy, *Journal of Membrane Science*, 126, pages 91-105, **1997**.
- Bowen W.R., Mohammad A.W., Diafiltration by nanofiltration: Prediction and optimization, *American Institute of Chemical Engineering Journal*, 44, page 1799, **1998**.
- Bowen W.R., Welfoot Julian S., Modelling the performance of membrane nanofiltration—critical assessment and model development, *Chemical Engineering Science*, 57, pages 1121-1137, **2002**.
- Brenner H., Gaydos L.J., The constrained brownian movement of spherical particles in cylindrical pores of comparable radius, *Journal of Colloid and Interface Science*, 58, pages 312-356, **1977**.
- Bungay P.M., Brenner H., The motion of a closely fitting sphere in a fluid-filled tube, *International Journal of Multiphase Flow*, 1, pages 25-56, **1973**.
- Cavaco Morão A.I., Szymczyk A., Fievet P., Brites Alves A.M., Modelling the separation by nanofiltration of a multi-ionic solution relevant to an industrial process, *Journal of Membrane Science*, 322, pages 320–330, **2008**.
- Costa A.R., Norberta de Pinho M., Performance and cost estimation of nanofiltration for surface water treatment in drinking water production, *Desalination*, 196, pages 55-65, **2006**.
- Cuartas-Uribe B., Alcaina-Miranda M.I., Soriano-Costa E., Mendoza-Roca J.A., Iborra-Clar M.I., Lora-García J., A study of the separation of lactose from whey ultrafiltration permeate using nanofiltration, *Desalination*, 241, pages 244-255, **2009**.
- Deen W.M., Satvat B., Theoretical model for glomerular filtration of charged solutes Jamieson, *Am. J. Physiol.*, 238, pages 126-139, **1980**.
- Deen W.M., Hindered transport of large molecules in liquid-filled pores, *AIChE J.*, 33, pages 1409–1425, **1987**.

- Déon S., Transfert d'espèces ioniques dans les membranes de nanofiltration : Etude expérimentale et modélisation de la sélectivité, Thèse de Doctorat de l'Université de Bretagne Sud, Lorient, **2007**.
- Déon S., Dutournié P., Bourseau P., Transfer of Monovalent Salts through Nanofiltration Membranes: A Model Combining Transport through Pores and the Polarization Layer, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, pages 6752-6761, **2007a**.
- Déon S., Dutournié P., Bourseau P., Modeling Nanofiltration with Nernst-Planck approach and polarization layer, *AIChE Journal*, 53, pages 1952-1969, **2007b**.
- Déon S., Dutournié P., Limousy L., Bourseau P., Transport of salt mixtures through nanofiltration membranes: Numerical identification of electric and dielectric contributions, *Sep. Purif. Technol.*, 69, pages 225-233, **2009**.
- Déon S., Dutournié P., Limousy L., Bourseau P., The two-dimensional Pore and Polarization Transport Model to describe mixtures separation by nanofiltration: Model validation, *AIChE Journal*, 57, pages 985-995, **2011a**.
- Déon S., Escoda A., Fievet P., A transport model considering charge adsorption inside pores to describe salts rejection by nanofiltration membranes, *Chemical Engineering Science*, 66, pages 2823-2832, **2011b**.
- Donnan F.G., Theory of membrane equilibria and membrane potentials in the presence of non-dialysing electrolytes, A contribution to physical-chemical physiology, *Journal of Membrane Science*, 100, pages 45-55, **1995**.
- Dresner L., Some remarks on the integration of the extended Nernst-Planck equations in the hyperfiltration of multicomponent solutions, *Desalination*, 10, pages 27-46, **1972**.
- Espinasse B., Approche théorique et expérimentale de la filtration tangentielle de colloïdes : Flux critique et colmatage, Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier, Toulouse, **2003**.
- Fair J.C., Osterle J.F., Reverse Electrodialysis in Charged Capillary Membranes, *J. Chem. Phys.*, 54, pages 3307-3316, **1971**.
- Ferry J.D., Ultrafilter membranes and ultrafiltration, *Chemical Review*, 18, pages 373-455, **1936**.
- Fievet P., Szymczyk A., Caractérisation des propriétés électriques des parois de pores d'une membrane, *Comptes Rendus Chimie*, 5, pages 493-505, **2002**.
- Fievet P., Sbaï M., Szymczyk A., Vidonne A., Determining the ζ -potential of plane membranes from tangential streaming potential measurements: effect of the membrane body conductance, *Journal of Membrane Science*, 226, pages 227-236, **2003**.

- Fievet P., Szymczyk A., Sbaï M., Magnenet C., Fatin-Rouge N., Tangential Streaming Potential as a tool in the characterization of microporous membranes: Theory and experiments, *Recent developments in Colloids and Interface Research*, 2, pages 1-21, Ed. Transworld research network, **2004**.
- Fievet P., Szymczyk A., Sbaï M., Tangential streaming potential as a tool in the characterisation of microporous membranes, *Desalination*, 199, pages 18–19, **2006**.
- Fievet P., Crini G., Ultrafiltration assisté par du chitosane pour complexer des ions métalliques, Méthode et intérêts – Chitine et chitosane. Du biopolymère à l'application, Editeur : Presses Universitaires de Franche Comté, Ouvrage coordonné par G. Crini, P. M. Badot et E. Guidal, Chapitre 11, **2009**.
- Freger V., Arnot T.C., Howell J.A., Separation of concentrated organic/inorganic salt mixtures by nanofiltration, *Journal of Membrane Science*, 178, pages 185-193, **2000**.
- Gross R.J., Osterle J.F., Membrane transport characteristics of ultrafine capillaries, *J. Chem. Phys.*, 49, page 228, **1968**.
- Hagmeyer G., Gimbel R., Modelling the salt rejection of nanofiltration membranes for ternary ion mixtures and for single salts at different pH values, *Desalination*, 117, pages 247-256, **1998**.
- Happel J., Brenner H., Low Reynolds number hydrodynamics, Nijhoff, The Hague, **1983**.
- Hiemenz P.C., Principles of colloid and surface chemistry, Marcel Dekker Inc., **1986**.
- Hinkova A., Bubnik Z., Kadlec P., Pridal J., Potentials of separation membranes in the sugar industry, *Sep. Purif. Technol.*, 26, pages 101–110, **2002**.
- Hoffer E., Kedem O., Hyperfiltration in charged membranes: the fixed charge model, *Desalination*, 2, pages 25-39, **1967**.
- Hunter R.J., Zeta potential in Colloid Science. Principles and applications, Academic Press, New York, **1981**.
- Hunter R.J., Introduction to modern colloid science; *Oxford Science Publications*, 99, pages 591-592, **1993**.
- Israelachvili N.J., Intermolecular and surface forces, Academic press, London, **1985**.
- Kedem O., Katchalsky A., Thermodynamic analysis of the permeability of biological membrane to non-electrolytes, *Bioch. Biophys. Acta*, 27, pages 229-246, **1958**.
- Kedem O., Katchalsky A., Permeability of composite membranes. Part I electric current, volume flow and flow of solute through membranes, *Trans. Faraday Soc.*, 59, page 1918, **1963**.

- Koutsou C.P., Yiantsios S.G., Karabelas A. J., A numerical and experimental study of mass transfer in spacer-filled channels: Effects of spacer geometrical characteristics and Schmidt number, *Journal of Membrane Science*, 326, pages 234-251, **2009**.
- Lanteri Y., Szymczyk A., Fievet P., Influence of Steric, Electric, and Dielectric Effects on Membrane Potential, *Langmuir*, 24, pages 7955–7962, **2008**.
- Lanteri Y., Szymczyk A., Fievet P., Membrane Potential in Multi-Ionic Mixtures, *J. Phys. Chem. B*, 113, pages 9197–9204, **2009**.
- Lanteri Y., Transport à travers des membranes de nanofiltration : Caractérisation des propriétés électriques et diélectriques, Thèse, Besançon, **2009**.
- Latimer W.M., Pitzer K.S., Slansky C.M., The Free Energy of Hydration of Gaseous Ions, and the Absolute Potential of the Normal Calomel Electrode, *J. Chem. Phys.*, 7, pages 108-111, **1939**.
- Lau W.J., Ismail A.F., Polymeric nanofiltration membranes for textile dye wastewater treatment: Preparation, performance evaluation, transport modelling, and fouling control — a review, *Desalination*, 245, pages 321-348, **2009**.
- Lefebvre X., Etude des modèles de transfert de nanofiltration. Application du modèle hybride basé sur les équations de Nernst-Planck étendues par le développement du logiciel de simulation « Nanoflux », Thèse, Montpellier II, **2003**.
- Les cahiers du CFM, “Guide de la nanofiltration”, Coordinateur : Christian Guizard, **2000**.
- Les cahiers du CFM n°2, « Micro et ultrafiltration : conduite des essais pilotes ».Traitement des effluents. Coordinateurs : Philippe Aptel / Philippe Moulin / Francis Quemeneur, Avril **2002**.
- Les cahiers du CFM n°4, “Membranes et Electrochimie”, Editeur AMD Coordinateurs : Maxime Pontié / Christian Larchet, **2008**.
- Li Y.H., Zhao K.S., Dielectric analysis of nanofiltration membrane in electrolyte solutions: influences of electrolyte concentration and species on membrane permeation, *Journal of Colloid and Interface Science*, 276, pages 68-76, **2004**.
- Lyklema J., Fundamentals of interface and colloids science; II, Academic Press, **1995**.
- Mavrovouniotis G.M., Brenner H., Hindered sedimentation, diffusion and dispersion coefficients for brownian spheres in circular cylindrical pores, *Journal of Colloid and Interface Science*, 124, pages 269-283, **1987**.
- Mazzoni C., Bandini S., On nanofiltration Desal-5 DK performances with calcium chloride-water solutions, *Separation and Purification Technology*, 52, pages 232–240, **2006**.

- Montalvillo M., Silva V., Palacio L., Hernandez A., Pradanos P., Dielectric properties of electrolyte solutions in polymeric nanofiltration membranes, *Desalination and Water Treatment*, 27, pages 25-30, **2011**.
- Morrison F.A., Osterle J.F., Electrokinetic energy conversion in ultrafine capillaries, *J. Chem. Phys.*, 43, page 2111, **1965**.
- Nakao S., Kimura S., Models of membrane transport phenomena and their application for ultrafiltration data, *J. Chem. Eng. Japan*, 15, page 200, **1982**.
- Neogi P., Ruckenstein E., Viscoelectric effects in reverse osmosis, *J. Colloid Interf. Sci.*, 79, pages 159-169, **1981**.
- Onsager L., Reciprocal relations in irreversible processes, *Physical Review*, 37, page 405, **1931**.
- Onsager L., Samaras N.N.T., The surface tension of Debye-Hückel electrolytes, *J. Chem. Phys.*, 2, page 903, **1934**.
- Palmeri J., Blanc P., Larbot A., David P., Theory of pressure-driven transport of neutral solutes and ions in porous ceramic nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 160, pages 141-170, **1999**.
- Palmeri J., Sandeaux J., Sandeaux R., Lefebvre X., David P., Guizard C., Amblard P., Diaz J.-F., Lamaze B., Modeling of multi-electrolyte transport in charged ceramic and organic nanofilters using the computer simulation program NanoFlux, *Desalination*, 147, pages 231-236, **2002**.
- Rashin A.A., Honig B., Reevaluation of the Born model of ionic hydration, *J. Phys. Chem.*, 89, pages 5588-5593, **1985**.
- Reynard J.M., Caractérisation d'une membrane échangeuse d'ions par l'étude de son potentiel d'écoulement, Thèse, université Paris-12, **1987**.
- Robinson R.A., Stokes R.H., Electrolytes solutions, Butterworths, London, **1965**.
- Rodier J., Bazin C., Broutin J.P., Chambon P., Champsaur H., Rodi L., L'analyse de l'eau, eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer, 8^e édition, Dunod, **1996**.
- Sasidhar V., Ruckenstein E., Anomalous Effects during Electrolyte Osmosis across Charged Porous Membranes, *J. Colloid Interface Science*, 85, pages 332- 362, **1982**.
- Schlögl R., Stofftransport durch Membranen, Verlag Dr. Steinkopff, Darmstadt, **1964**.
- Schlögl R., Membrane equilibrium in system far from equilibrium, *Berichte der Bunsengesellschaft Physik. Chem.*, 70, pages 400-414, **1966**.
- Schock G., Miquel A., Mass transfer and pressure loss in spiral wound modules, *Desalination*, 64, pages 339-352, **1987**.

- Schwinge J., Neal P.R., Wiley D.E., Fletcher D.F., Fane A. G., Spiral wound modules and spacers: Review and analysis, *Journal of Membrane Science*, 242, pages 129-153, **2004**.
- Silva V., Martin A., Martinez F., Malfeito J., Prádanos P., Palacio L., and Hernández A., Electrical characterization of NF membranes. A modified model with charge variation along the pores, *Chemical Engineering Science*, 66, pages 2898-2911, **2011**.
- Staverman A.J., The theory of measurement of osmotic pressure. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays Bas*, 70, page 344, **1952**.
- Szymczyk A., Fievet P., Investigating transport properties of nanofiltration membranes by means of a steric, electric and dielectric exclusion model, *Journal of Membrane Science*, 252, pages 77-88, **2005**.
- Szymczyk A., Fievet P., Ramseyer C., Dielectric constant of electrolyte solutions confined in a charged nanofiltration membrane, *Desalination*, 200, pages 125–126, **2006**.
- Szymczyk A., Lanteri Y., Fievet P., Modelling the transport of asymmetric electrolytes through nanofiltration membranes, *Desalination*, 245, pages 396–407, **2009**.
- Umpuch C., Galier S., Kanchanatawee S., Roux-de-Balmann H., Nanofiltration as a purification step in production process of organic acids: Selectivity improvement by addition of an inorganic salt, *Process Biochemistry*, 45, pages 1763-1768, 2010.
- Van den Berg G.B., Racz I.G., Smolders C.A., Mass transfer coefficients in cross flow ultrafiltration, *Journal of Membrane Science*, 47, pages 25-51, **1989**.
- Vezzani D., Bandini S., Donnan equilibrium and dielectric exclusion for characterization of nanofiltration membranes, *Desalination*, 149, pages 477-483, **2002**.
- Wang X. L., Tsuru T., Togoh M., Nakao S. I., Kumura S., Evaluation of pore structure and electrical properties of nanofiltration membranes, *J. Chem. Jpn.*, 28, pages 186-192, **1995**.
- Wang X.L., Zhang C., Ouyang P., The possibility of separating saccharides from a NaCl solution by using nanofiltration in diafiltration mode, *Journal of Membrane Science*, 204, pages 271-281, **2002**.
- Yaroshchuk A.E., Bondarenko N.P., Structure of dilute electrolyte solution close to an uncharged surface, A correction of the Onsager-Samaras approximation, *Colloid J. USSR*, 53, page 280, **1991** (English translation).
- Yaroshchuk A.E., Dielectric exclusion of ions from membranes, *Advances in Colloid and Interface Science*, 85, pages 193-230, **2000**.

Références Bibliographiques

- Yaroshchuk A.E., Non-steric mechanisms of nanofiltration: superposition of Donnan and dielectric exclusion, *Separation and Purification Technology*, 22-23, pages 143-158, **2001**.
- Zimmerer C.C., Kottke V., Effects of spacer geometry on pressure drop, mass transfer, mixing behavior, and residence time distribution, *Desalination*, 104, pages 129-134, **1996**.

Liste des figures

Figure I-1 : Solutés pouvant être retenus par une membrane en fonction de la taille de pore.	12
Figure I-2 : Comportement amphotère d'un oxyde métallique : hydratation et formation de la charge électrique en fonction du pH du milieu extérieur [Les cahiers du CFM, 2000].	13
Figure I-3 : Différents types de membranes [Baker, 2004].	14
Figure I-4 : Différentes couches constituant une membrane asymétrique.	15
Figure I-5 : Modes de fonctionnement d'une membrane en filtration frontale et tangentielle.	15
Figure I-6 : Répartition des débits dans un module membranaire.	16
Figure I-7 : Module plan. Schéma d'un montage de type filtre-presse [Les cahiers du CFM n°2, 2002].	17
Figure I-8 : Module tubulaire [Les cahiers du CFM n°2, 2002].	17
Figure I-9 : Module à fibres creuses. Module MICROZA, PALL [Les cahiers du CFM n°2, 2002].	18
Figure I-10 : Module spiralé : schéma d'un module [Les cahiers du CFM n°2, 2002]. ...	18
Figure I-11 : Courbe illustrant le phénomène de pression osmotique.	20
Figure I-12 : Phénomène d'établissement de la couche de polarisation de concentration.	24
Figure II-1 : Représentation de la double couche à l'interface solide-solution. PHI : Plan d'Helmholtz Interne ; PHE : Plan d'Helmholtz Externe ; CC : couche compacte ; CD : couche diffuse ; Ψ_0 : potentiel de surface ; Ψ_β : potentiel au PHI ; Ψ_d : potentiel au PHE ; ζ : potentiel zêta [Les cahiers du CFM n°4, 2008].	33
Figure II-2 : Représentation schématique d'un canal d'écoulement de géométrie parallélépipédique [Les cahiers du CFM n°4, 2008].	35
Figure II-3 : Schéma explicatif de l'origine du potentiel d'écoulement [Fievet et al., 2002].	36
Figure II-4 : Représentation schématique de la mesure du potentiel d'écoulement, SP : coefficient de potentiel d'écoulement. $\Delta\phi_s$: potentiel d'écoulement [Les cahiers du CFM n°4, 2008].	37
Figure II-5 : Principe d'établissement du potentiel de diffusion.	39
Figure II-6 : Représentation schématique d'un pore de la couche active.	43
Figure II-7 : Section d'accès d'un soluté à l'intérieur d'un pore cylindrique.	48

Figure II-8 : Schéma qui représente les différentes contributions du potentiel de membrane.	57
Figure III-1 : Polymère de la couche active des membranes organiques de NF Desal DK et Desal GH [Les cahiers du CFM, 2000].	62
Figure III-2 : Taux de rejet intrinsèque du PEG 600 en fonction du flux volumique de perméat pour deux expériences (Desal GH). Concentration du PEG : 2 g/L ; Symboles : données expérimentales; Lignes : taux de rejet intrinsèque calculé à partir de la relation (II-48).	62
Figure III-2 : Courbes d'étalonnages du conductimètre pour les différents sels seuls en solution (T=20°C pour KCl, LiCl, MgCl ₂ et K ₂ SO ₄ ; T=25°C pour NaCl et CaCl ₂).	68
Figure III-3 : Exemple de chromatogramme pour 4 cations (Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ et Mg ²⁺).	70
Figure III-4 : Perméabilité à l'eau L _p en fonction des différentes manipulations effectuées au cours de l'étude réalisée avec la membrane Desal GH.	71
Figure III-5 : Pilote de filtration tangentielle.	73
Figure III-7 : Principe de mesure du potentiel de membrane.	76
Figure III-8 : Zétamètre permettant la mesure du potentiel d'écoulement tangentiel.	79
Figure III-9 : Appareil de mesure (a) du potentiel d'écoulement tangentiel et (b) de la conductance totale du système membrane/canal/membrane (G _t) [Fievet et al., 2003]. ...	80
Figure III-10 : Débit volumique (Q _v) en fonction de la différence de pression (ΔP) pour la solution de KCl à 10 ⁻³ mol/L.	81
Figure III-11 : Potentiel d'écoulement avec et sans PEG pour une solution de KCl à 10 ⁻³ eq/L, pH = 6,0 ± 0,2.	82
Figure III-12 : Solution de mélange NaCl / CaCl ₂ avec % Ca ²⁺ = 0,2 et [Cl ⁻] = cste. (a) Taux de rejet observé et intrinsèque pour les trois ions du mélange ; V _t = 0,7, 1 et 1,9 m/s. (b) Exemple de détermination du coefficient de transfert k et des taux de rejet réel R _{int} par la VVM.	84

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Procédés de séparation par membrane en fonction de la force motrice utilisée.....	11
Tableau I- 2: Avantages et inconvénients des différents modules membranaires [Fievet et al., 2009].	19
Tableau II-1 : Expressions des coefficients de friction $K_{i,c}$ et $K_{i,d}$ et leur plage de validité.	54
Tableau III-1 : Données caractéristiques pour les membranes Desal DK et Desal GH. .	61
Tableau III-2 : Données relatives aux solutés neutres et chargés utilisés dans ce travail.	64
Tableau III-3 : Vitesses tangentielles fixées pour la VVM et nombres de Reynolds à différents débits de perméat.	75
Tableau A1 : Rayon de Stokes du PEG 600 utilisés lors de la modélisation des taux de rejet du PEG 600 de la membrane organique Desal GH dans les mêmes conditions de sel et de concentration.	107

Français

La complexité des mécanismes de transport en nanofiltration (NF) nécessite le développement d'outils de modélisation fiables permettant de comprendre et d'optimiser les opérations de séparation en NF.

La présente étude comprend deux volets. Le premier porte sur la rétention d'un soluté neutre – le poly(éthylène glycol) à 600 g mol^{-1} (PEG) – seul et en présence d'ions, par une membrane organique de NF (polyamide). Les résultats obtenus montrent que la rétention du soluté neutre chute en présence d'ions et ce, d'autant plus que la concentration du sel est élevée. Ce phénomène ne peut être expliqué par le seul phénomène de déshydratation du soluté neutre par les ions environnants. Un phénomène supplémentaire de gonflement de pore a été mis en évidence et corrélé à la densité de charge membranaire. La contribution des deux phénomènes à la chute du taux de rejet du PEG a été évaluée pour différents sels à plusieurs concentrations.

Le deuxième volet du travail est consacré à (i) l'évaluation de la constante diélectrique de solutions à l'intérieur de nanopores (ϵ_p) d'une membrane organique de NF (polyamide) à partir de mesures de potentiel de membrane et (ii) la validation de cette méthode. Les valeurs obtenues s'avèrent être inférieures à celle de la solution externe (effet du confinement) et diminuer avec l'augmentation de la proportion en ions calcium du mélange (effet structurant des ions). L'accord entre les constantes diélectriques ϵ_p déterminées à partir de mesures de potentiel de membrane et de taux de rejet ionique (mélanges ternaires) valide la cohérence du modèle de transport utilisé (exclusion stérique, électrique et diélectrique aux interfaces) et montre que les mesures de potentiel de membrane peuvent être envisagées pour l'évaluation correcte de la constante diélectrique à l'intérieur de nanopores.

Anglais

The complexity of transport mechanisms in nanofiltration (NF) requires the development of reliable modelling tools for understanding and optimizing the separation process.

This study is composed of two parts. The first one focuses on the retention of a neutral solute – poly(ethylene glycol) 600 g mol^{-1} (PEG) – in single solute solutions and in the presence of mineral salts by an organic NF membrane (polyamide). Results show that PEG rejection is significantly lower in mixed-solute solutions and that rejection rate drop increases with salt concentration. This phenomenon cannot be imputed to only the partial dehydration of PEG molecules by surrounding ions (salting-out effect). The additional hypothesis which was considered in the present work is an increase in the effective pore size (pore swelling). This hypothesis was supported by electrokinetics charge density data. The contribution of pore swelling and salting-out to the overall decrease in the rejection rate of PEG was evaluated for different salts at various concentrations.

The second part of this study deals with (i) the determination of the dielectric constant inside pores (ϵ_p) of an NF organic membrane from membrane potential measurements and (ii) the validation of this technique. Membrane potential data were analyzed by means of the SEDE (steric, electric and dielectric exclusion) transport model. ϵ_p values were found to be smaller than the bulk value and to decrease when sodium ions were replaced by calcium ions. The agreement between ϵ_p values obtained from membrane potential measurements and those calculated from ion rejection rate data (ternary mixtures) highlights the global coherence of the transport model used and shows that membrane potential measured with electrolyte mixtures can be used to determine the dielectric constant inside pores with no requirement of additional rejection rate measurements.